This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Albert Ladenburg

Naturwissenschaftl. Vorträge

in

gemeinverständl. Darstellung

S186.2

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.

(Class of 1809)

OF BOSTON

Naturwissenschaftliche Vorträge

in gemeinverständlicher Darstellung

von

Albert Ladenburg

Zweite, bedeutend vermehrte Auflage
(Volksausgabe)

Mit 1 Tabelle und 30 Abbildungen im Text

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT m. b. H.
1911

S 186.2

Copyright 1911
by Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Druck: Otto Wigand m.b.H., Leipzig.

Herrn Dr. Bender,

Oberbürgermeister von Breslau

freundschaftlichst gewidmet.

Vorwort.

Diese Vorträge sind im Lauf von 40 Jahren entstanden. Die wenigsten davon waren für die Veröffentlichung bestimmt, und sie würden auch weiter Manuskript geblieben sein, wenn mir nicht jetzt die Möglichkeit der experimentellen Arbeit sehr erschwert wäre. Die Muße, die mir dadurch geworden, habe ich zu einer Ausarbeitung jener Skizzen benutzt.

Durch die Veröffentlichung glaube ich einem größeren Leserkreis Einblicke in verschiedene wichtige Kapitel der Chemie verschaffen zu können. Wenigstens habe ich mich bemüht, ohne den wissenschaftlichen Inhalt zu beeinträchtigen, die Form so zu gestalten, daß er jedem Gebildeten verständlich ist.

Auch die Rede auf der Naturforscher-Versammlung in Kassel habe ich aufgenommen, namentlich um zu zeigen, daß ich auch heute noch die dort ausgesprochenen Ansichten für berechtigt halte. Der dann folgende Epilog möge dazu dienen, den von mir damals eingenommenen Standpunkt verständlicher zu machen.

Mentone, 2. April 1908.

Albert Ladenburg.

Vorwort zur zweiten Auflage
(Volksausgabe).

Auf Wunsch der Akademischen Verlagsgesellschaft lasse ich hier meine „Naturwissenschaftlichen Vorträge", nachdem sie um 4 weitere vermehrt wurden, in einer

Volksausgabe erscheinen. Und zwar, wie ich glaube, mit Recht.

Diese Vorträge wenden sich an ein Publikum, das bildungsbedürftig, aber meist finanziell nicht so gestellt ist, um teure Bücher kaufen zu können. Da ich aber den begreiflichen Wunsch habe, diesen „Vorträgen“ einen möglichst großen Leserkreis zu verschaffen, so bin ich dem Vorschlage der Akademischen Verlagsgesellschaft gern nachgekommen.

Möge das Büchlein seinen Zweck erfüllen, möchten recht viele darin Belehrung und Anregung finden, ganz besonders aber wünsche ich ihm, dazu beizutragen, seinen Lesern die Freude an der Natur durch das Verständnis einzelner Vorgänge zu vermehren.

Breslau, 23. Januar 1911.

Albert Ladenburg.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I.	Die Fundamentalbegriffe der Chemie	1
II.	Die chemische Konstitution der Materie	33
III.	Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente	53
IV.	Stereochemie	71
V.	Die Aggregatzustände und ihr Zusammenhang	89
VI.	Die vier Elemente des Aristoteles	125
VII.	Die Spektralanalyse und ihre kosmischen Konsequenzen	139
VIII.	Über das Ozon	173
IX.	Das Zeitalter der organischen Chemie	187
X.	Das Radium und die Radioaktivität	209
XI.	Über den Einfluß der Naturwissenschaften auf die Weltanschauung	229
XII.	Epilog zur Kasseler Rede	253
XIII.	Kekulé und seine Bedeutung für die Chemie	265
XIV.	Synthese	287
XV.	Über einige neuere chemisch-technische Entdeckungen	303
XVI.	Theorie der Lösungen	313

Die
Fundamentalbegriffe der Chemie.

Vortrag,

gehalten 1869 im naturhistorischen Verein zu Heidelberg.

Hier in wenig veränderter Form gedruckt.

Atom, Molekül und Valenz sind die Axen, um welche sich die Gedanken der Chemiker bewegen, sie sind die Grundlagen aller theoretisch-chemischen Systeme; die Durchbildung und Klarstellung dieser Begriffe ist daher das Bestreben jedes denkenden Chemikers.

Wenn ich hier versuche, in gemeinfaßlicher Form und in einer jedem Gebildeten verständlichen Sprache, diese Begriffe zu konstruieren und ihre Bedeutung in der Chemie festzustellen, so bin ich mir der Schwierigkeit dieser Aufgabe wohl bewußt. Volles Verständnis kann nur der erlangen, welcher mit diesen Begriffen operiert, dem sie aufhören inhaltslose Schemen zu sein, der ihre Notwendigkeit historisch begreift und der sich von dem Nutzen ihrer Aufstellung täglich durch das Experiment überzeugt. Trotzdem unterziehe ich mich gern dieser Aufgabe und halte sie nicht für undankbar.

Seit dem Anfang dieses Jahrhunderts, seit den Entdeckungen Dalton's ist die atomistische Hypothese für die Chemie von fundamentaler Bedeutung geworden, indem Dalton ihr gleichzeitig einen präzisen wissenschaftlichen Inhalt gab. Die Hypothese selbst ist alt, sie stammt von griechischen Philosophen, von denen Leukipp (500 vor Christus), Demokrit und Epicur hier genannt werden mögen. Diese haben wenigstens die Anschauung aufgestellt und vertreten, daß die Materie in letzter Linie aus kleinen unteilbaren und unveränderlichen Teilchen, den Atomen, bestehe, daß ein bestimmter Körper aus einer

Anhäufung nur gleichartiger Atome gebildet werde, während die Atome verschiedener Stoffe selbst wieder verschieden gedacht werden, so daß die Natur des Atoms für die Natur des daraus bestehenden Stoffs bestimmend angesehen wird.

Diese Ansichten der Atomisten und Epicuräer sind von großer Tragweite für die Entwicklung der Philosophie geworden. Das Mittelalter lernte sie namentlich durch Lucretius' Lehrgedicht kennen, und der heutige Materialismus darf auf sie zurückgeführt werden. Aber auch die Anschauungen eines Cartesius und Leibnitz sind durch die Atomisten beeinflußt worden.

In entschiedenem Gegensatz dazu steht Kant mit seiner dynamischen Theorie, nach welcher die Materie nicht eine Anhäufung diskreter Teilchen, sondern jeder Körper bis ins Unendliche teilbar ist, also aus einer Kontinuität von Materiellem bestehend angesehen wird. Eine chemische Verbindung ist bei ihm eine Durchdringung der verschiedenen Materien, so daß auch der kleinste materielle Punkt der Verbindung noch gleichzeitig die verschiedenen, die Verbindung zusammensetzenden, Stoffe enthält.

Mit diesen philosophischen Systemen haben sich die Chemiker früherer Jahrhunderte nur wenig beschäftigt, erst nach dem Erscheinen von Dalton's epochemachendem Werk: A new system of chemical philosophy (1803) ist ein wesentlicher Umschwung in dieser Hinsicht zu konstatieren. Die von Dalton aufgefundenen Tatsachen und das daraus abgeleitete Gesetz der multiplen Proportionen findet, wie schon Dalton zeigte und wie wir auch heute anerkennen, eine Erklärung nur durch die Atomistik.[1])

[1]) Wald und Ostwald sind jedoch der Ansicht, das Gesetz der multiplen Proportionen lasse sich auch ohne Atomistik erklären.

Der Begriff der Elemente, als einfache, unzerlegbare Stoffe, im Gegensatz zu Aristoteles' Lehre, welche noch das Mittelalter beherrschte, ist im 17. Jahrhundert namentlich durch Boyle (1627—1691) entstanden, Lavoisier (1743 bis 1794) hat ihm die fundamentale Bedeutung gegeben, die er heute noch einnimmt: die Elemente sind die Träger des Materiellen und jede Materie muß schließlich aus Elementen bestehen und sich in diese zerlegen lassen.

Daß sich die Elemente nicht in jeder beliebigen Weise zusammensetzen oder, wie die Chemiker sagen, verbinden, hat man im 18. Jahrhundert ziemlich allgemein angenommen, ebenso betrachtete man es in jener Zeit als selbstverständlich, daß ein bestimmter Stoff eine bestimmte Zusammensetzung habe, sonst würde man nicht begreifen, wie Lavoisier und viele Andere mit möglichster Sorgfalt und großem Aufwand an Scharfsinn und Zeit die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen zu ermitteln suchten. Eine klare Scheidung der Begriffe Gemenge und Verbindung ward erst durch die zwischen Berthollet und Proust geführte Diskussion erreicht. Hier wurde eine chemische Verbindung als ein Stoff mit bestimmten Eigenschaften, aber auch von bestimmter Zusammensetzung erkannt, und dem Gemenge, als eine im allgemeinen ganz willkürliche und fast in jedem Verhältnis auszuführende Mischung der Stoffe gegenüber gestellt. Man wußte damals schon, daß zwei Elemente nicht nur zu einer Verbindung zusammentreten, sondern daß auch verschiedene Körper aus denselben Elementen bestehen können, die aber dann in verschiedenen Mengenverhältnissen vorhanden sind. Ob und welche Beziehungen zwischen diesen Verhältnismengen bestehen, hatte man vor Dalton nicht beachtet.

Dalton untersuchte die quantitative Zusammensetzung zweier Kohlenwasserstoffe, des Sumpfgases und des ölbildenden Gases, und fand, daß in dem ersteren auf eine

bestimmte Menge Kohlenstoff gerade doppelt soviel Wasserstoff vorhanden ist, als in dem letzteren. Ähnliche Regelmäßigkeiten konnte er bei anderen Verbindungen konstatieren, so z. B. bei denen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff: das Stickstoffoxydulgas enthält auf eine bestimmte Menge von Sauerstoff gerade doppelt soviel Stickstoff als das Stickoxydgas u. s. f. Die großen Analytiker des 19. Jahrhunderts, vor Allen Berzelius, haben ähnliche, wenn auch nicht immer so einfache Regelmäßigkeiten für die Zusammensetzung aller Verbindungen gefunden, und so ist man zu dem Gesetz der multiplen Proportionen gelangt. Danach stehen die Mengen zweier Elemente in verschiedenen Verbindungen in einfachen ganzzahligen (multiplen) Verhältnissen, oder allgemein ausgedrückt: es lassen sich die Zusammensetzungen aller Verbindungen durch die Mengen der darin vorkommenden Elemente als Produkte von einfachen ganzen Zahlen mit, für jedes Element, feststehenden Zahlen darstellen.

Dalton, der das Gesetz nicht in dieser Allgemeinheit aussprach, hat doch eingesehen, daß für die von ihm aufgefundenen Tatsachen, denen er allerdings allgemeine Bedeutung zuerkannte, die atomistische Hypothese eine Erklärung geben konnte. Daß die Atome verschiedener Elemente verschieden seien, war in der Lehre der griechischen Philosophen bereits enthalten. Es ist aber für die ganze Ausbildung der Atomistik von prinzipieller Bedeutung, daß Dalton verschiedene Gewichte bei verschiedenen Atomen voraussetzt und darauf den Schwerpunkt seiner weiteren Argumente stützt. Nun können, der atomistischen Hypothese gemäß, Verbindungen nur dadurch entstehen, daß sich Atome der Elemente aneinanderlegen und zwar nach dem Begriff des Atoms als eines Unteilbaren, können nur ganze Zahlen von Atomen zusammentreten. Die Zusammensetzung eines kleinsten Teilchens einer Verbindung und damit die Zusammen-

setzung der Verbindung selbst, die ja nur eine Anhäufung solcher kleinster Teile ist, wird demnach gegeben durch die Gewichte der Atome der darin vorkommenden Elemente und die Anzahl der von den einzelnen Elementen vorhandenen Atome. Die Menge jedes Elements in dem kleinsten Teilchen der Verbindung, oder auch in dieser selbst, wird das Produkt aus dem Atomgewicht dieses Elements in die Anzahl der von diesem Element im kleinsten Teilchen vorhandenen Atome. Sie erscheint also als ein Produkt aus einer für das Element feststehenden Zahl in eine einfache ganze Zahl, genau so wie es die Empirie, das Gesetz der multiplen Proportionen, verlangt. Diese Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung hat schon Dalton erkannt, er hat bereits eingesehen, daß die atomistische Auffassung der Materie eine Erklärung für das von ihm entdeckte Gesetz der multiplen Proportionen bietet. Da keine andere Hypothese dies in gleicher Weise vermag, so bildet seit jener Zeit die Atomistik für die Chemie die Grundlage jeder Spekulation.

Dalton ging aber noch einen Schritt weiter, er hat zuerst die Frage nach der Größe der Atomgewichte aufgeworfen und ihre Lösung versucht. Wenn auch die in letzter Hinsicht erzielten Resultate nur historische Bedeutung haben, so bleibt immerhin Dalton das Verdienst, den ersten Anstoß zur Ermittlung dieser für die Chemie so überaus wichtigen Größen getan zu haben.

Denkt man sich die Zusammensetzungen aller Verbindungen durch den Versuch, also durch quantitative Untersuchung ermittelt und auf eine bestimmte, aber willkürlich zu wählende Menge eines Elements berechnet, so sind die damit verbunden gefundenen Mengen der anderen Elemente offenbar Zahlen, die sich untereinander verhalten wie die Atomgewichte selbst, oder wie Multiplen resp. Submultiplen derselben.

Es sei mir gestattet, dies an einem Beispiel deutlich

zu machen: Die Analysen des Wassers und des Sumpfgases auf 1 Teil Wasserstoff berechnet, führen zu folgenden Resultaten:

Im Wasser sind auf 1 Teil Wasserstoff 8 Teile Sauerstoff. Im Grubengas sind auf 1 Teil Wasserstoff 3 Teile Kohlenstoff.

Wüßte man nun, daß sowohl das Wasser, wie das Grubengas nur aus je einem Atom der Komponenten bestehe, so würde aus den obigen Analysenresultaten unmittelbar das Atomgewichtsverhältnis vom Sauerstoff zum Kohlenstoff wie 8 : 3 folgen. Zu einer solchen Annahme sind wir jedoch nicht berechtigt. Gehen wir aber von der notwendig zutreffenden Voraussetzung aus, daß im Wasser a Atome Wasserstoff mit b Atomen Sauerstoff, im Grubengas c Atome Wasserstoff mit d Atomen Kohlenstoff verbunden sind, wo a, b, c und d einfache ganze Zahlen bedeuten, so wird das Atomgewichtsverhältnis vom Sauerstoff zum Kohlenstoff wie

$$\frac{a \,.\, d \,.\, 8}{b \,.\, c \,.\, 3} = \frac{A \,.\, 8}{B \,.\, 3}$$

wo A und B einfache ganze Zahlen bedeuten, also wie oben bemerkt, ein Multiplum oder Submultiplum des Verhältnisses 8 zu 3.

Wie ersichtlich, gestattet die Methode unter der Voraussetzung, daß die Anzahl der Atome in den Verbindungen bekannt ist, durch die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung derselben, das Verhältnis der Atomgewichte zu bestimmen. Solche Verhältniszahlen drückt man bekanntlich am einfachsten so aus, daß man eine davon als Einheit wählt und alle andern darauf bezieht, und zwar setzt man nach Dalton's Vorgang das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich 1, was deshalb sich als praktisch bewährt, weil dieses das kleinste Atomgewicht ist.

Die für die Atomgewichte anderer Elemente gefundenen Werte geben demnach an, wieviel mal schwerer ihre Atome sind als das Atomgewicht des Wasserstoffs.

Eine solche Ermittlung ist, wie schon bemerkt, möglich, wenn die Anzahl der Atome in den Verbindungen bekannt ist. Dalton kannte diese nicht und sah auch keine Möglichkeit, sie zu bestimmen. Um trotzdem sein Ziel zu erreichen, stellte er gewisse Regeln auf, aus denen er dieselbe wenigstens in einigen Fällen ermitteln konnte. Er sagte: verbinden sich zwei Elemente nur in einem Verhältnis, so muß angenommen werden, daß nur ein Atom jedes Elements in der Verbindung enthalten ist. In diesem Fall gibt das Verbindungsverhältnis direkt das Verhältnis der Atomgewichte. Kennt man aber zwei Verbindungen zweier Elemente, so sind in der ersten Verbindung je ein Atom beider, in der zweiten Verbindung ein Atom des einen Elements mit zwei des andern verbunden. Kennt man drei Verbindungen zwischen zwei Elementen, so besteht die eine Verbindung aus je einem Atom beider Elemente, die zweite enthält ein Atom des einen Elements auf zwei des andern, während die dritte aus zwei Atomen des letzten Elements und einem Atom des ersteren besteht u. s. f. Mittelst dieser Regeln konnte Dalton wirklich i. J. 1804 eine, wenn auch unvollständige, Atomgewichtstafel aufstellen.

Allein diese Bestimmungen haben für uns nur noch einen historischen Wert, da Dalton sich dabei Willkürlichkeiten erlaubte, die ihn höchstens zufällig zu richtigen Resultaten führen konnten. Denn was sind diese Dalton'schen Regeln anders denn Willkürlichkeiten, die zudem zur endgültigen Feststellung nur von einigen Atomgewichten geeignet waren, wie leicht nachzuweisen wäre. Wir können daher eher Dalton's Mut bewundern, der sich durch die Schwierigkeit der Aufgabe nicht abschrecken

ließ, als sein Verdienst um die Wissenschaft durch Aufstellung jener Tafel. Unsterblich bleibt Dalton's Name durch die Erkenntnis des Gesetzes der multiplen Proportionen und der zwei Bedingungen, welche zur Atomgewichtsbestimmung erfüllt sein müssen, nämlich erstens der Verhältnisse, in denen sich die Elemente verbinden, und welche durch die quantitative Analyse erlangt werden, und zweitens der Zahl von Atomen in diesen Verbindungen.

Noch fehlte jeglicher Anhalt zur Bestimmung der letzteren, und jedem Laien in unserer Wissenschaft mag es daher ein Rätsel scheinen, daß es trotzdem Berzelius gelang, ungefähr 20 Jahre später eine Atomgewichtstafel aufzustellen, die mit einigen Ausnahmen noch heute als richtig erkannt wird. Für den Chemiker aber gehört es sicher zu den interessantesten Studien, dem großen Schweden bei diesen Forschungen zu folgen und manchmal nur zwischen den Zeilen die Beweggründe seiner Wahl zu lesen. Da Berzelius sich auf die genaue Kenntnis der Eigenschaften der Elemente und deren Verbindungen stützte, und in jedem Fall je nach der Natur des Elementes seinen Gedankengang wechselte, dem kein allgemein leitender Gesichtspunkt zu Grunde liegt, so kann ich hier nicht näher auf diese Untersuchungen eingehen.

Um so eher darf ich dies, unbeschadet der mir gestellten Aufgabe, als jetzt eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten existieren, von denen aus mit Sicherheit die Atomgewichte abgeleitet werden können und von welchen die wichtigsten hier erörtert werden mögen.

In erster Linie steht das Gesetz, welches Gay-Lussac über die Volumverhältnisse der sich verbindenden Gase gefunden hat. Den Anstoß zu dieser wichtigen Entdeckung gab eine Untersuchung, welche Gay-Lussac gemeinschaftlich mit Alexander von Humboldt im Jahre 1805 über die Zusammensetzung des Wassers ausführte. Sie fanden hierbei, daß genau 2 Volume Wasserstoff sich

mit 1 Volum Sauerstoff zu 2 Volumen Wasserdampf vereinigen, vorausgesetzt, daß die Messungen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ausgeführt werden, d. h. unter gleichen äußeren Bedingungen. Ähnliche einfache Verhältnisse konnte Gay-Lussac später auch bei den Verbindungen anderer Gase nachweisen, so daß er im Jahre 1808 folgendes Gesetz aufstellen konnte: Die Volume der sich verbindenden Gase stehen in einfachem Verhältnis sowohl zueinander, als auch zu dem Volum des entstandenen Produkts, wenn dieses gasförmig erhalten werden kann, und wenn man auch hier die Messungen unter gleichen äußeren Bedingungen vornimmt. Dieses Gesetz erhält eine ganz besondere Bedeutung, wenn man es neben das Gesetz der multiplen Proportionen stellt und dieses im Geist der atomistischen Hypothese ausdrückt. Letzteres lautet dann: Die Elemente verbinden sich nach einfachen Atomen. Gay-Lussac zeigt, daß die Gase sich nach einfachen Volumen verbinden. Offenbar folgt das letztere aus dem ersteren, gehen beide Gesetze für den Gaszustand ineinander über, wenn Gasvolum und Atom als identisch betrachtet werden, oder mit andern Worten, wenn angenommen wird, daß in gleichen Volumen aller Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Atomen vorhanden ist. Dalton würde diese Annahme sicher gemacht haben, wie mit Bestimmtheit aus seinem Werk hervorgeht, wenn sich dem nicht eine Schwierigkeit entgegensetzte, welche Dalton nicht zu überwinden wußte. Diese besteht darin, daß sich manche Gase ohne Kontraktion oder Volumverminderung verbinden.

So erzeugen gleiche Volume von Wasserstoff und Chlor ein doppeltes Volum Salzsäure. Nehmen wir in 1 Volum Wasserstoff n Atome dieses Elements an, so müssen auch in 1 Volum Chlor n Atome vorausgesetzt werden. In dem entstandenen Volum Salzsäure, welches doppelt so groß

ist, als das zur Verbindung nötige Volum Wasserstoff, sind, wenn die Identifizierung von Volum und Atom durchgeführt wird, 2 n Atome Salzsäure anzunehmen. Da nun aber jedes kleinste Teilchen oder Atom Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor besteht, also mindestens 1 Atom beider Elemente enthalten muß, so bedürfen wir zur Bildung der 2 n Atome Salzsäure je 2 n Atome Wasserstoff und Chlor, doppelt soviel, als unserer Voraussetzung nach vorhanden waren. Die Identifizierung von Atom und Volum führt also hier und in vielen anderen ähnlichen Fällen ad absurdum, zur Annahme von Atomteilen, was dem Begriff des Atoms widerspricht. Das ist auch der Grund, weshalb Dalton jene Hypothese der Identifizierung von Atom und Volum nicht aussprach, weshalb er geradezu das Gay-Lussac'sche Gesetz für falsch erklärte, da es ihm schien, als sei es mit der atomistischen Theorie nicht in Einklang zu bringen.

Wenige Jahre später, im Jahre 1811, zeigte ein italienischer Physiker Avogadro, wie man das zunächst unüberwindlich scheinende Hindernis aus dem Weg räumen könne: freilich nur durch eine wesentliche Erweiterung der atomistischen Hypothese, nämlich durch Einführung des Molekularbegriffs.

Nach Avogadro sind die kleinsten freiexistierenden Teile der Materie nicht Atome, sondern es sind Moleküle, die wenigstens im allgemeinen noch zusammengesetzt sind und zwar aus Atomen bestehen. Diese, die letzten Teile der Materie darstellend, kommen meist nur in Verbindung vor und zwar entweder mit gleichartigen Atomen, die Moleküle der Elemente bildend, oder mit heterogenen Atomen, die Moleküle zusammengesetzter Körper erzeugend.

Zunächst hat allerdings eine derartige Annahme etwas Befremdendes: es will scheinen, als ob es widersinnig wäre, von kleinsten Teilchen zu sprechen, die noch zu-

sammengesetzt sind. Das verschwindet aber bei genauer Betrachtung. Das kleinste Teilchen einer chemischen Verbindung muß zusammengesetzt sein, das liegt im Begriff der Verbindung. Dasselbe muß bestehen aus den Atomen der darin vorkommenden Elemente. Avogadro nimmt nun auch für die kleinsten frei existierenden Teilchen der Elemente etwas Ähnliches an. Hier aber sind es natürlich nur gleichartige Atome, welche das Molekül zusammensetzen. Die Zulässigkeit einer derartigen Hypothese läßt sich a priori nicht bestreiten, ihre Notwendigkeit wird aus dem folgenden hervorgehen.

Durch die Voraussetzung einer solchen doppelten Art der Teilbarkeit der Materie in Moleküle, als kleinste frei existierende Mengen von Elementen und Verbindungen, und in Atome als kleinste Teile eines Elements, die aber meist nur in Verbindung mit andern Atomen auftreten, wird es möglich, Gay-Lussac's Gesetz mit der so veränderten atomistischen Hypothese in Einklang zu bringen, wenn mit Avogadro die weitere Hypothese hinzugefügt wird, daß gleiche Volume aller Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Zahl von Molekülen (nicht Atomen) enthalten. Denn gehen wir wieder auf das obige Beispiel zurück, so ist jetzt die frühere Schwierigkeit nicht mehr vorhanden. Wir haben nun n Moleküle Wasserstoff, die sich mit n Molekülen Chlor zu 2 n Molekülen Salzsäure verbinden. Diese letzteren bedürfen zu ihrer Bildung je 2 n Atome Wasserstoff und Chlor. Daraus folgt, daß jedes Molekül Wasserstoff und Chlor aus zwei Atomen bestehen muß, eine Annahme, die nach der Begriffsbestimmung des Moleküls durchaus zulässig ist. Nicht in allen Fällen genügt diese einfachste Annahme der Zusammensetzung des Moleküls aus zwei Atomen, soviel steht aber fest, daß man alle tatsächlichen Verhältnisse erklären kann, wenn man die Teilbarkeit des elementaren Moleküls zugibt und nicht verlangt, wozu kein Grund vor-

handen ist, daß die Moleküle verschiedener Elemente aus einer gleichen Zahl von Atomen bestehen. Es läßt sich dann stets die Identifizierung von Gasvolum und Molekül durchführen, und diese Voraussetzung ist die einzige, welche den Tatsachen bei Zugrundelegung der atomistischen Hypothese eine vernünftige Deutung gibt. Denn da gleichzeitig die gasförmigen Elemente sich nach einfachen Atomen und einfachen Volumen verbinden, so muß eine einfache Beziehung zwischen Gasvolum und der darin vorkommenden Zahl kleinster Teilchen vorausgesetzt werden, und dann ist die Hypothese Avogadro's die einzige, welche den sonstigen Eigenschaften der Gase genügt. Auf diesen Punkt will ich etwas näher eingehen.

Nach den Untersuchungen von Boyle, Mariotte, Charles und Gay-Lussac verhalten sich alle Gase gegen Druck- und Temperaturänderungen gleich, d. h. ihre Volume sind dem Druck umgekehrt proportional (bei gleicher Temperatur) und ihre Ausdehnung erfolgt der Temperatur proportional (bei gleichem Druck). Eine solche Übereinstimmung setzt eine gleiche Konstitution voraus und dem trägt Avogadro's Hypothese Rechnung. Was aber hätte es unter diesen Verhältnissen für einen Sinn, anzunehmen, daß in 1 Volum Wasserstoff doppelt oder n mal soviel kleinster Teilchen vorhanden seien, als in 1 Volum Chlor, Sauerstoff, Salzsäure oder irgend eines andern Gases. Und eine solche Hypothese müßte doch angenommen werden, wenn man den Begriff Molekül vermeiden will!

Nach der mechanischen Wärmetheorie sind die lebendigen Kräfte zweier Gasvolume gleich, wenn sie dieselbe Temperatur besitzen. Daraus folgt aber, wenn man Avogadro's Hypothese der gleichen Molekülzahl in gleichen Volumen berücksichtigt, daß bei derselben Temperatur die mittleren lebendigen Kräfte der einzelnen Moleküle gleich sind, und man begreift dann sehr wohl, daß beim Mengen solcher Gasvolume derselben Temperatur keine

Temperaturänderung eintritt. Nimmt man aber irgend eine andere Beziehung zwischen Gasvolum und der darin enthaltenen Anzahl kleinster Teilchen an, denn eine solche muß ja, wie eben hervorgehoben, vorausgesetzt werden, so werden die lebendigen Kräfte der kleinsten Teilchen zweier Gase derselben Temperatur jedenfalls nicht gleich sein, sondern bei dem einen doppelt oder n mal so groß als bei dem andern Gas. Und ist es dann zu verstehen, daß gerade unter solchen Verhältnissen, Temperaturgleichgewicht vorhanden ist?

Es sei mir gestattet, noch ein Argument zugunsten der Einführung des Molekularbegriffs vorzubringen, das allerdings nicht so allgemeiner Natur ist, das aber gerade, weil es sich auf dem Gebiet der Chemie bewegt, dem Chemiker besonders nahe liegt. Das Ozon ist bekanntlich veränderter Sauerstoff, Sauerstoff von ganz besonderen, sehr energischen Eigenschaften. Mit dem Übergang des Sauerstoffs in Ozon wird, wie aus den Untersuchungen von Andrews, Tait, Soret und dem Vortragenden hervorgeht, die Dichtigkeit des Gases vergrößert und zwar wächst sie im Verhältnis von 2 zu 3. Wären nun die kleinsten Teilchen eines elementaren Gases unteilbare Atome, so wäre eine solche Vergrößerung der Dichtigkeit nur durch eine Vermehrung der Anzahl Atome in der Volumeinheit zu erklären, und es müßte die Verdichtung des Sauerstoffs beim Übergang in Ozon in derselben Weise zustande kommen, wie die Verdichtung bei der Vermehrung des Drucks von 2 auf 3. Dann aber müßte auch solcher durch Druck komprimierter Sauerstoff ähnliche Eigenschaften haben wie Ozon, was bekanntlich durchaus nicht der Fall ist. Sehr einfach dagegen gestaltet sich die Erklärung der Konstitution des Ozons, sobald man Avogadro's Hypothese adoptiert. Das Sauerstoffmolekül besteht dann aus 2 Atomen, das Ozonmolekül aus 3 Atomen Sauerstoff.

So drängt eben alles nach der Aufstellung des Be-

griffs Molekül und zu der Hypothese, daß alle Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten.

Daß aber die Vorstellungen, welche den Begriffen Atom und Molekül zugrunde liegen, keine einfachen und leicht zu fassenden sind, ergibt sich schon daraus, daß es 40 Jahre dauerte, bis sich Avogadro's Ansichten allgemeiner Anerkennung in der Chemie zu erfreuen hatten. Erst nachdem es sich gezeigt hatte, daß es nicht möglich war, in irgend einer andern Art ein logisches und den Tatsachen genügendes System aufzustellen, nachdem Gründe der verschiedensten Art und von sehr verschiedenen Seiten vorgebracht worden waren, ist Avogadro's Gedanke als fundamentaler Satz in die Chemie aufgenommen worden.

Infolge davon ergeben sich aber nun die Molekulargewichte der flüchtigen Elemente und Verbindungen aus den spezifischen Gewichten derselben in Dampfform, d. h. aus ihren Dampfdichten: die Gewichte gleicher Räume der verschiedenen Gase und Dämpfe müssen in demselben Verhältnis stehen, wie die Molekulargewichte. Wählen wir für beide dieselbe Einheit, so fallen die Zahlen für spezifisches Gewicht und Molekulargewicht zusammen.

Dadurch ist freilich die von Dalton gestellte Aufgabe, die Bestimmung der Atomgewichte noch nicht beantwortet, doch sind wir ihrer Lösung sehr nahe. Könnte vorausgesetzt werden, daß die Moleküle der verschiedenen Elemente aus einer gleichen Zahl von Atomen beständen, so wäre durch die Bestimmung der Molekulargewichte auch die der Atomgewichte gegeben, d. h. es verhielten sich dann die Molekulargewichte wie die Atomgewichte, und jene Zahlen, die wir aus den spezifischen Gewichten der Gase und Dämpfe berechnen können, gäben uns gleichzeitig die Atomgewichte. Die Annahme aber der gleichen Teilbarkeit der Moleküle ist unzulässig, wie dies schon

oben betont wurde und wie sich bei näherer Betrachtung ergibt.

Atom definierten wir als die kleinste Menge eines Elements, welche in Verbindung vorkommt, und wir haben aus den Volumverhältnissen, in denen sich Wasserstoff und Chlor vereinigen, schließen können, daß die Atome dieser Stoffe höchstens halb so schwer sein können als die Moleküle derselben. Zu ähnlichen Resultaten gelangen wir bei der Betrachtung der Verbindungen von Wasserstoff mit Sauerstoff, mit Stickstoff, mit Brom, mit Jod u. s. w. In allen diesen Fällen genügt zur Erklärung der Tatsachen die Hypothese, daß das Molekül aus 2 Atomen besteht. Untersucht man aber die Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff, so findet man, daß die Volumeinheit Phosphorwasserstoff 34 Gewichtseinheiten wiegt. Die Analyse lehrt uns, daß in dieser Verbindung auf 3 Teile Wasserstoff 31 Teile Phosphor enthalten sind. Die Menge Phosphor in der Volumeinheit Phosphorwasserstoff ist demnach 31, und dies ist die kleinste Menge, die man in der Volumeinheit einer flüchtigen Phosphorverbindung angetroffen hat, d. h. es ist das Atomgewicht. Andrerseits beträgt das Gewicht des Phosphors, welches in der Volumeinheit Phosphordampf vorhanden ist, wenn es in derselben Einheit ausgedrückt wird wie die obigen Gewichte, 124. Dies ist aber das Molekulargewicht des Phosphors, demnach 4 mal so groß als sein Atomgewicht. Daraus geht hervor, daß das Molekül Phosphor aus 4 Atomen besteht. Ebenso verhält sich auch das Arsen. Dagegen kennen wir andere Elemente, wie Quecksilber, Cadmium und Zink, bei denen wir keine Ursache haben, eine Teilbarkeit des Moleküls vorauszusetzen, weil die kleinste in der Volumeinheit einer flüchtigen Verbindung dieser Elemente vorkommende Menge gerade ebenso groß ist, wie die in der Volumeinheit des gasförmigen Elements gefundene Quantität.

Bei Ausdehnung dieser Betrachtungen über das gesamte Material führen sie zur Bestimmung der Teilbarkeit des Moleküls der flüchtigen Elemente, wenn dabei die einfachste und, wie mir scheint, einzig zulässige Hypothese gemacht wird, daß die Teilbarkeit nicht größer ist, als die Tatsachen es verlangen. So hält man sich berechtigt vorauszusetzen, daß die Moleküle von Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur nur aus 2, die von Phosphor und Arsen aus 4 Atomen, die von Quecksilber, Cadmium und Zink aus 1 Atom bestehen, was zur Bestimmung ihrer Atomgewichte hinreicht. Man braucht nur die Molekulargewichte von Wasserstoff, Chlor etc. durch 2, die von Phosphor und Arsen durch 4 zu dividieren, während bei dem Quecksilber, Cadmium und Zink Molekular- und Atomgewicht zusammenfallen. Die Zahl der nach dieser Methode festzustellenden Atomgewichte ist übrigens keine große. Doch ist im Vorhergehenden schon der Weg angedeutet, der zur Atomgewichtsbestimmung derjenigen Elemente führt, welche eine größere Zahl flüchtiger Verbindungen bilden, wenn auch die Elemente selbst nicht in Dampfform erhalten werden können.

Man braucht dann nur die Molekulargewichte dieser Verbindungen mit Hilfe der Dampfdichte festzustellen und ferner durch die Analyse zu bestimmen, wie groß die Menge des betreffenden Elements in je einem Molekül dieser Verbindungen ist. Die kleinste dieser Mengen ist im allgemeinen das Atomgewicht, da das Atom die kleinste in dem Molekül irgend einer Verbindung vorkommende Menge eines Elements bedeutet. Die Bestimmung ist also nur dann ganz sicher, wenn eine sehr große Auswahl von Verbindungen in dieser Weise benutzt werden kann, wie namentlich bei dem Kohlenstoff und dem Silicium der Fall ist.

Es bleibt uns jetzt noch die Bestimmung der Atom-

gewichte derjenigen Elemente zu besprechen übrig, welche selbst nicht flüchtig sind und keine oder nur wenige flüchtige Verbindungen erzeugen, d. h. also der Atomgewichte der Metalle. In erster Linie wird dazu das von Dulong und Petit entdeckte Gesetz über die spezifischen Wärmen verwertet.

Unter Wärmekapazität oder spezifischer Wärme versteht man diejenige Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit eines Körpers zuführen muß, damit derselbe einen Temperaturzuwachs von 1 Grad erfahre. Als Einheit bei diesen Bestimmungen wird die spezifische Wärme des Wassers gewählt, welche fast von allen Wärmekapazitäten die größte ist und welche man 1 Kalorie nennt. Dulong und Petit haben nun den Satz aufgestellt, daß das Produkt aus spezifischer Wärme in Atomgewicht bei allen festen Elementen dieselbe Zahl liefert. Dieses Produkt ist aber nichts anderes als die Atomwärme, d. h. die einem Atom zuzuführende Wärmemenge, um dessen Temperatur um 1 Grad zu steigern. Der Satz von Dulong und Petit sagt also aus, daß die Atome aller festen Elemente zu gleicher Temperaturerhöhung einer gleichen Wärmemenge bedürfen. Wäre der Satz genau richtig, so würde es ein leichtes sein, die Atomgewichte der festen Elemente sicher zu stellen: man hätte nämlich nur jene konstante Zahl bei irgend einem Element, dessen spezifische Wärme und Atomgewicht bekannt ist, zu bestimmen und sie dann durch die Wärmekapazität irgend eines festen Elements zu dividieren, um dessen Atomgewicht zu erhalten. Da aber jenes Gesetz nur annähernd gilt, so sind auch die so gewonnenen Zahlen nur Annäherungen, immerhin aber wird es möglich, aus den durch die chemische Analyse festgestellten Multiplen, welche das Atomgewicht eines Elementes darstellen können, das richtige zu wählen. Ein Beispiel wird dies deutlich machen, und zwar werde ich ein historisch wichtiges Beispiel hierzu vorführen.

Es handle sich um die Bestimmung des Atomgewichts des Indiums, eines Elements, das vor etwa 40 Jahren von Reich und Richter in den Freiberger Zinkblenden mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt wurde. Die Analyse seines Oxyds ergab, daß es auf 16 Teile Sauerstoff, welche Menge Avogadro's Hypothese gemäß, das Atomgewicht des Sauerstoffs darstellt, 75,6 Teile Indium enthält. Anfangs machte man nun die einfachst scheinende Annahme, daß im Indiumoxyd auf 1 Atom Sauerstoff 1 Atom des Metalls vorhanden, daß also das Atomgewicht des Indiums 75,6 sei. Später bestimmte Bunsen die spezifische Wärme des Indiums, die er gleich 0,056 fand. Das Produkt aus dieser Wärmekapazität in das oben angenommene Atomgewicht 75,6 liefert die Zahl 4,23 als Atomwärme. Nun schwankt aber die Atomwärme bei festen Elementen zwischen 5,6 und 6,3. Das Atomgewicht des Indiums ist also jedenfalls zu klein vorausgesetzt. Wird dagegen die Hypothese gemacht, daß im Indiumoxyd auf 2 Atome Indium 3 Atome Sauerstoff vorhanden sind, so findet sich das Atomgewicht des Metalls zu 113,4, und diese Zahl, mit der Wärmekapazität 0,056 multipliziert, liefert eine Atomwärme von 6,3, welche dem Gesetz von Dulong und Petit durchaus genügt.

Es darf hier übrigens nicht unerwähnt bleiben, daß das Gesetz von Dulong und Petit für die Atomgewichte einiger Elemente wie Kohlenstoff, Silicium und Bor Zahlen zu liefern schien, welche weit abweichen von denen, die nach Avogadro's Hypothese festgestellt waren und mit den chemischen Eigenschaften dieser Elemente und ihrer Verbindungen in Übereinstimmung sind. Man glaubte deshalb früher, dem Gesetz über die spezifischen Wärmen allgemeine Gültigkeit absprechen zu müssen. Nun hat aber Weber nachgewiesen, daß dieser Mangel an Übereinstimmung in der großen Veränderlichkeit der Wärmekapazitäten jener 3 Elemente mit

der Temperatur zu suchen ist. Erst bei sehr hoher Temperatur (beim Kohlenstoff, z. B. gegen 1000°) werden diese spezifischen Wärmen von der Versuchstemperatur unabhängig, und wenn man diese konstanten Zahlen zur Bildung der Atomwärme benutzt, so erhält man auch hier wieder dem allgemeinen Gesetze entsprechende Werte.

Ein drittes Hilfsmittel zur Atomgewichtsbestimmung, das übrigens lange nicht von der allgemeinen Bedeutung wie die früheren ist, und welches nur mit großer Vorsicht angewendet werden kann, ist der Isomorphismus. Man versteht darunter die Eigenschaft verschiedener Körper in demselben Krystallsystem in fast gleichen Formen mit nahe denselben Winkeln zu krystallisieren, und sogar zusammen sich zu einem Krystallindividuum vereinigen zu können. Mitscherlich, welcher den Isomorphismus entdeckte, hat daran schon die Hypothese geknüpft, daß diese Eigenschaft nur solchen Verbindungen zukäme, welche gleiche atomistische Konstitution besitzen. Später wurde diese Annahme bestimmter gefaßt, und man setzt jetzt bei allen isomorphen Körpern die gleiche Atomzahl im Molekül voraus. Schon oben ist aber hervorgehoben, daß neben der Zusammensetzung der Verbindungen nur noch die Atomzahl im Molekül derselben bekannt zu sein braucht, um Atomgewichtsbestimmungen auszuführen, und man erkennt daher die Möglichkeit, den Isomorphismus zur Lösung der hier besprochenen Aufgabe zu verwerten.[1])

Ein sehr lehrreiches Beispiel bietet dafür die Feststellung der Atomgewichte von Aluminium und Eisen durch den Isomorphismus der Oxyde dieser Metalle mit dem Chromoxyd.

Das Atomgewicht des Chroms ergibt sich aus der Analyse und der Dampfdichte des Chromoxychlorids.

[1]) Über die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Atomgewichtsbestimmung wird in einem späteren Vortrag die Rede sein.

Letztere führt nämlich Avogadro's Hypothese gemäß sofort zur Bestimmung des Molekulargewichts dieser Verbindung, und die erstere gibt dann die in seinem Molekül enthaltene Menge Chrom. Diese darf, wie eine genaue Untersuchung der Chromverbindungen gelehrt hat, als die kleinste in einem Molekül vorkommende Menge Chrom, d. h. als das Atomgewicht des Chroms angesehen werden. Die Analyse des Chromoxyds ergibt dann, daß darin auf 2 Atome Chrom 3 Atome Sauerstoff vorkommen. Tonerde und Eisenoxyd müssen, weil sie mit Chromoxyd in eine isomorphe Reihe gehören, auch je 2 Atome Metall auf 3 Atome Sauerstoff enthalten, wodurch sich ihre Atomgewichte zu 26,9 resp. zu 55,5 ergeben.

Nachdem ich mich hier sehr eingehend mit den Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte beschäftigt habe, ist es wohl angezeigt, auch den Nutzen hervorzuheben, den diese besitzen. Derselbe ist ein so eminenter, daß er nicht leicht überschätzt werden kann. Man darf behaupten, daß keine quantitative Untersuchung in der Chemie ausgeführt wird, welche sich nicht auf jene Fundamentalzahlen stützt.

Nach dem Gesetz der multiplen Proportionen muß die Zusammensetzung jeder chemischen Verbindung durch die Mengen der darin vorkommenden Elemente so darstellbar sein, daß diese als ganze Multiplen der Atomgewichte erscheinen. Sind die letzteren erst sichergestellt, so hat man also für jede Analyse eine Kontrole. Findet man z. B. in dem Zucker 71,9 Teile Kohlenstoff, 12,2 Teile Wasserstoff und 95,9 Teile Sauerstoff und weiß man, daß die Atomgewichte dieser Elemente 12—1 und 16 sind, so kann man ohne weiteres die Ergebnisse der Analyse dahin verbessern, daß der Zucker besteht aus 6. 12 = 72 Teilen Kohlenstoff, aus 12. 1 = 12 Teilen Wasserstoff und aus 6. 16 = 96 Teilen Sauerstoff. Ein solches Ver-

fahren, d. h. eine Korrektur der Ergebnisse der Analyse, oder wie es gewöhnlich geschieht, die Aufstellung einer theoretisch berechneten Zusammensetzung, welche neben den direkten Ergebnissen der Analyse angeführt wird und die Fehler der letztern dartut, ist umso eher berechtigt, je genauer die Atomgewichte bestimmt sind. In bezug auf deren Genauigkeit sind wir aber wieder auf quantitative Analysen angewiesen: man geht dabei aus von passend gewählten Verbindungen, die mit der peinlichsten Sorgfalt gereinigt werden und deren Zusammensetzung in der mannigfachsten Weise und nach den besten Methoden bestimmt wird. Das ganze Verfahren zeigt, daß wir von jedem Elemente nur einige wenige Verbindungen sehr genau zu analysieren brauchen, um dann durch Anwendung des Gesetzes der multiplen Proportionen, die Zusammensetzung aller Verbindungen mit derselben Genauigkeit zu kennen, selbst wenn die in letzter Linie ausgeführten Analysen Fehler enthalten. Die besten Analytiker von Berzelius bis Stas, welchen wir die genaue Feststellung der Atomgewichte verdanken, haben es uns möglich gemacht, ohne Aufwendung besonderer Mühe oder außergewöhnlicher Vorsichtsmaßregeln, die Zusammensetzung der zahllosen chemischen Verbindungen mit größter Sicherheit festzustellen, indem wir stets die bei unseren Analysen vorkommenden Fehler mit Hilfe der Atomgewichte und des Gesetzes der multiplen Proportionen korrigieren.

Ferner soll hier ausgeführt werden, daß die Bestimmung der Atomgewichte eine Ausdrucksweise in der Chemie gestattet, die an Präzision und Kürze nichts zu wünschen übrig läßt, und der wohl keine Wissenschaft etwas ähnliches zur Seite stellen kann. Diese Sprache beruht auf der Einführung von Symbolen für die Atomgewichte der Elemente. Dalton war der Erste, der solches versuchte. Doch hat sich erst später diese Bezeichnungs-

weise Bahn gebrochen, und dies haben wir hauptsächlich Berzelius zu verdanken.

Letzterer hat zuerst Buchstaben und zwar den oder die Anfangsbuchstaben des Namens jedes Elements in lateinischer Sprache gebraucht, um das Atomgewicht desselben zu bezeichnen. So ist demnach H von Hydrogenium (Wasserstoff) 1 Atom = 1 Teil Wasserstoff, O von Oxygenium (Sauerstoff) 1 Atom = 16 Teile Sauerstoff, C von Carboneum (Kohlenstoff) 1 Atom = 12 Teile Kohlenstoff, S (Sulfur) 1 Atom = 32 Teile Schwefel u. s. f.

Mit Hilfe dieser Symbole gelangt man zur Bezeichnung der Moleküle von Elementen und Verbindungen. Ein solches Molekül besteht immer aus Atomen der Elemente, die je in gewisser Anzahl vorhanden sind. Dasselbe kann daher durch die Atomsymbole bezeichnet werden unter Hinzufügung der Zahlen, welche je die Anzahl der Atome angeben. So bezeichnet H_2O ein Molekül Wasser, das aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, CO_2 bezeichnet 1 Molekül Kohlensäure, das aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist, C_2H_6O ist das Symbol für 1 Molekül Alkohol, welches 2 Atome Kohlenstoff, 6 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff enthält. Dabei muß hervorgehoben werden, daß durch diese Formeln nicht nur die Zusammensetzungen der betreffenden Stoffe angegeben werden, welche unmittelbar daraus folgen, sobald die Atomgewichte bekannt sind, sondern auch die Molekulargewichte und daraus nach Avogadro's Hypothese die Dampfdichten, welche mit den ersteren proportional sein müssen. Es verhalten sich demnach die Zahlen, welche die Formeln unmittelbar als Molekulargewichte darstellen, wie die Gewichte gleicher Volume Gas oder Dampf der betreffenden Stoffe. Es nehmen also H_2O = 18 (2 Teile Wasserstoff + 16 Teile Sauerstoff) Teile Wasserdampf unter gleichen äußeren Bedingungen denselben Raum ein wie CO_2 = 44

(12 Teile Kohlenstoff + 32 Teile Sauerstoff) Teile Kohlendioxyd oder C_2H_6O 46 (24 Teile Kohlenstoff + 6 Teile Wasserstoff + 16 Teile Sauerstoff) Teile Alkoholdampf.

Der wesentliche Vorteil dieser ganzen Symbolik besteht in der Darstellung chemischer Zersetzungen durch Formelgleichungen. Diese beruhen auf dem bekannten Gesetz von der Konstanz der Materie, d. h. auf der Erkenntnis, daß bei allen chemischen Veränderungen die Masse unverändert bleibt, oder auch das Gewicht der in Reaction getretenen Stoffe ebensoviel beträgt, als das bei der Zersetzung gebildete. Da nun die Elementaratome unveränderlich sind, so kann dem oben genannten Satz nur dadurch Genüge getan werden, daß die Anzahl der einzelnen Atome vor und nach der Zersetzung dieselbe ist. Eben dieses aber will die Gleichung ausdrücken, indem sie auf der linken Seite die Moleküle der aufeinander einwirkenden Stoffe, auf der rechten aber die Moleküle der entstandenen Substanzen aufführt. Richtig kann die Gleichung nur sein, wenn die Summe der einzelnen Elementaratome links ebenso groß ist, wie rechts. Die Anschaulichkeit, Klarheit und Schärfe dieser Symbolik haben sich außerordentlich bewährt, und man darf wohl sagen, daß die eminent rasche Entwicklung der Chemie ohne diese Formelsprache kaum denkbar wäre.

Ich möchte hier nur durch ein einziges Beispiel diesen Gegenstand näher erläutern, und zwar wähle ich dazu die bekannte Zersetzung des Traubenzuckers bei der Gärung in Kohlensäure und Alkohol.

Man schreibt dieselbe:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O.$$

Die Gleichung sagt aus, daß aus einem Molekül Zucker 2 Moleküle Kohlensäure und 2 Moleküle Alkohol gebildet werden. Aus dieser Gleichung lassen sich die aus einer gegebenen Zuckermenge sich bildenden Kohlensäure- und Alkoholmengen sehr leicht berechnen, welche mit den

durch den Versuch gefundenen bis auf wenige Prozente übereinstimmen.

Neben Atom und Molekül spielt neuerdings in der Chemie ein dritter Begriff, die Valenz oder der Wert der Elemente eine wichtige Rolle, und ich möchte mich auch damit noch in dieser Skizze beschäftigen. Der Begriff Valenz ist entstanden aus einem anderen, dem des Äquivalents, welcher früher vielfach in unserer Wissenschaft gebraucht wurde. Zu der Aufstellung von Äquivalent führten Erscheinungen, welche am Ende des 18. Jahrhunderts von J. B. Richter beobachtet wurden; sie beziehen sich auf die Eigenschaften zweier großer Klassen von Verbindungen, der Säuren und Basen. Beide sind u. a. durch ihr Verhalten gegen den Lakmusfarbstoff charakterisiert. Während die Säuren diesen röten, wird der rotgewordene Lakmus durch Überschuß von Base wieder gebläut. Basen und Säuren vereinigen sich miteinander zu Salzen, welche Lakmustinktur nicht verändern. Wird zu einer Säure die Lösung einer Base gesetzt, so tritt ein Augenblick ein, wo sich die vorher durch Lakmus rotgefärbte Lösung in dem Übergangsstadium zu Blau befindet, wo dieselbe weder die Eigenschaft besitzt, rotes Lakmuspapier zu bläuen, noch blaues zu röten. Eine solche Lösung nennt der Chemiker neutral. Es bedarf einer bestimmten Quantität einer gewissen Base, um eine gegebene Menge Säure zu neutralisieren. Diese Mengen sind je nach Säure und Base verschieden. Richter fand bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung folgende merkwürdige Regelmäßigkeit. Diejenigen Mengen a und b zweier Basen, z. B. von Kali und Natron, welche gerade hinreichen eine Menge x von Schwefelsäure zu neutralisieren, neutralisieren auch dieselbe Menge y von Salpetersäure oder z von Salzsäure u. s. f. und umgekehrt neutralisieren die Mengen von x, y und z von Schwefelsäure,

Salpetersäure und Salzsäure nicht nur eine und dieselbe Menge a von Kali, sondern auch b Teile von Natron u. s. f. Deshalb kann man die Quantitäten a und b jener Basen und ebenso x, y, z jener Säuren äquivalent oder gleichwertig nennen. Dehnt man den Begriff noch etwas weiter aus, so kann man sogar die Mengen a, b, x, y, z jener Körper als Äquivalente ansehen, indem man 2 Basenmengen äquivalent nennt, welche durch die gleiche Menge einer Säure neutralisiert werden, ebenso 2 Säuremengen als gleichwertig ansieht, welche dieselbe Menge Base neutralisieren, und schließlich Säuremengen und Basenmengen als äquivalent betrachtet, wenn sie sich gegenseitig gerade neutralisieren. Diese Äquivalentzahlen sind selbstverständlich Verhältniszahlen, die auch wieder so ausgedrückt werden können, daß man von einem Äquivalent als Einheit ausgeht und darauf alle anderen Äquivalente bezieht. Die Zahlen, die man so erhielt, standen untereinander vielfach in demselben Verhältnis, wie die kleinsten Mengen der Verbindungen, welche man damals noch als Atomgewichte bezeichnete. Man konnte daher häufig vollständige Übereinstimmung zwischen Atomgewichten und Äquivalentzahlen herstellen, indem man für beide dieselbe Einheit wählte. Dadurch aber wurde man zu dem Glauben verleitet, es sei ein allgemeines Gesetz, daß Atom- und Äquivalentgewichte dieselbe Größe hätten und gebrauchte von nun an Atom- und Äquivalentgewichte als Synonyme. Ja man ging noch weiter, man dehnte den Äquivalentbegriff auch auf die Elemente aus und nahm dann ohne weiteres an, daß auch hier Äquivalent und Atom dasselbe bedeuten müßten. Zu der Feststellung des Begriffs Äquivalent bei Elementen hatte man allerdings damals nicht viele Anhaltspunkte, doch mögen die wichtigsten davon hier Erwähnung finden.

Die Tatsachen, welche hier zuerst in Betracht kommen, handeln von der Metallfällung, d. h. von der Eigenschaft

gewisser Metalle, andere aus ihren Lösungen auszufällen, indem sie sich dafür in gewissen Mengen auflösen. So z. B. wird durch Kupfer Gold, durch Zink und Eisen Kupfer niedergeschlagen. Bergmann, am Ende des 18. Jahrhunderts, beobachtete zuerst, daß bei solchen Erscheinungen die Neutralität der Lösung nicht verändert wird. Daher können diejenigen Mengen von Metallen, die sich in dieser Weise verdrängen, als äquivalent oder gleichwertig angesehen werden, eine Deutung, welche allerdings erst im vorigen Jahrhundert aufkam.

Auch Faradays elektrolytisches Gesetz führt zur Bestimmung von Äquivalenten: diejenigen Stoffmengen nämlich, die durch denselben elektrischen Strom in derselben Zeit aus verschiedenen Verbindungen ausgeschieden werden, sind jedenfalls elektrochemisch äquivalent, und diese Äquivalente stimmen mit den auf anderem Wege gefundenen überein.

Wie schon oben bemerkt, wurden die Äquivalentgewichte bei Elementen ohne weiteres mit den Atomgewichten derselben identifiziert, ähnlich wie man es schon bei den Verbindungen getan hatte. Dadurch entstand eine arge Verwirrung, die der Entwicklung der Wissenschaft sehr nachteilig war.

Durch die klassischen Untersuchungen von Graham und Liebig gelangte man zuerst bei den Säuren zu einer Scheidung zwischen Äquivalentgewichten und den Gewichten ihrer kleinsten Teilchen, d. h. den Molekulargewichten nach heutigem Sprachgebrauch. In jenen Untersuchungen wurde nämlich gezeigt, daß die kleinsten Mengen mancher Säuren 1 Äquivalent Base, die von anderen 2 Äquivalent Base u. s. f. sättigen oder neutralisieren können und deshalb die Säuren in 1, 2 und mehrbasische unterschieden. Zu einer ähnlichen Begriffsscheidung bei den Elementen führten die von Dumas entdeckten Substitutionserscheinungen. Darunter versteht man chemische

Zersetzungen, bei welchen aus Verbindungen gewisse Elemente austreten und durch andere ersetzt werden, namentlich kann der Wasserstoff durch sehr verschiedene Elemente Vertretung finden. Dabei ergibt sich die Regelmäßigkeit, daß je 1 Atom mancher Elemente 1 Atom Wasserstoff ersetzt, während wieder andere Elementaratome 2 oder 3 etc. Atome Wasserstoff ersetzen können. Es ist also offenbar der Wert dieser Atome verschieden und daher die Bezeichnung verschiedenwertig eingeführt worden. Aus diesen und ähnlichen Tatsachen hat sich der Valenzbegriff entwickelt.

Man nennt heute ein Element einwertig oder bezeichnet seine Valenz durch 1, wenn ein Atom desselben sich mit 1 Atom Wasserstoff verbindet, resp. ein Atom Wasserstoff ersetzen kann. Dahin gehört das Chlor, das Brom, das Jod u. s. f., deren Wasserstoffverbindungen durch die Molekularformeln HCl, HBr, HJ ausgedrückt werden. Zu den zweiwertigen Elementen, deren Atome sich mit 2 Atomen Wasserstoff verbinden resp. 2 H-Atome ersetzen, gehört der Sauerstoff, der Schwefel, das Selen u. s. f., wie dies aus den Verbindungen Wasser OH_2, Schwefel- und Selenwasserstoff SH_2 und SeH_2 hervorgeht. Stickstoff, Phosphor und Arsen sind dreiwertig, weil wir die Verbindungen NH_3, PH_3, AsH_3 kennen, ebenso wie Kohlenstoff und Silicium, der Existenz von Grubengas CH_4 und Siliciumwasserstoff SiH_4 wegen, vierwertig angenommen werden müssen.

Bei den Metallen kennt man nur ausnahmsweise Wasserstoffverbindungen, und die eben angegebene Valenzbestimmung kann also dort nicht oft verwertet werden. Nachdem nun aber bekannt ist, daß das Chlor dem Wasserstoff äquivalent ist, so können die Chlorverbindungen der Metalle in ähnlicher Weise wie oben die Wasserstoffverbindungen zur Valenzbestimmung benutzt werden. Es folgt daher aus der Formel des Chlorkaliums und Chlor-

silbers KCl und AgCl, daß Kalium und Silber einwertig sind; aus den Formeln des Chlorcalciums und Chlorzinks $CaCl_2$ und $ZnCl_2$ schließen wir, daß Calcium und Zink zweiwertig sind, während man aus ähnlichen Gründen Gold und Thallium dreiwertig, Platin und Zinn vierwertig ansieht.

Es ist fast selbstverständlich, daß dieser Valenzbegriff nur dann brauchbar sein kann, wenn der Wert eines Elements am Wasserstoff gemessen, auch anderen Elementen gegenüber seine Bedeutung behält, d. h. es muß z. B. der vierwertige Kohlenstoff auch 2 zweiwertige Sauerstoffatome binden können, wie dies in dem Kohlendioxyd CO_2 der Fall ist, oder auch ein dreiwertiges und ein einwertiges Atom, wofür die Blausäure CNH ein Beispiel bietet. In ähnlicher Weise lassen sich sehr viele Verbindungen durch die Valenz ihrer Elemente erklären, und man gewinnt so ein Bild von der Art, wie die Atome im Molekül aneinander gebunden sind. Auch dafür kann die Formel der Blausäure CHN als einfaches und lehrreiches Beispiel herangezogen werden. Darin muß nämlich sowohl der Wasserstoff wie der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden sein, wenn man an den oben aufgestellten Valenzen festhält und annimmt, daß die Elemente immer, d. h. in allen Verbindungen mit dem Wert wirken, den wir ihnen oben zuerkannt haben.

Diese Annahme kann aber nicht stets aufrecht erhalten werden. Wir kennen Verbindungen, wie das Kohlenoxyd CO, in welchem der vierwertige Kohlenstoff nur an 1 Sauerstoffatom gebunden ist und demnach zweiwertig erscheint. Wir kennen das Stickstoffoxydgas NO, in welchem der Stickstoff zweiwertig auftritt u. s. f. Deshalb glauben viele Chemiker annehmen zu sollen, daß wir nur den Maximalwert, welchen die Elemente besitzen, feststellen können, und daß dieser Maximalwert nicht in jeder Verbindung erreicht wird. Es ist ganz gewiß, daß

man mit einer solchen Ansicht, namentlich wenn die Maximalwerte sehr hoch gewählt werden, alle Tatsachen erklären kann, allein es darf dieser Theorie der Vorwurf gemacht werden, daß sie gar keine Theorie ist, denn durch sie kann nicht nur das bestehende System von Tatsachen seine Erklärung finden, sondern auch jedes andere.

Dem Begriff Valenz haftet daher von vornherein eine gewisse Unsicherheit an, die selbstverständlich auch bei allen Konsequenzen bestehen bleibt. Man hat sich dadurch aber nicht abschrecken lassen. Die ganze Lehre von der Struktur oder Konstitution fußt auf dem Begriff Valenz, und es sind durch diese Ansichten so wesentliche Fortschritte in der Chemie gemacht worden, daß man wohl begreifen kann, weshalb trotz der Unsicherheit des Ausgangspunkts, die Chemiker sich mehr und mehr in dieser Richtung betätigen. Der Erfolg ist eben auch in der Wissenschaft entscheidend!

Die
chemische Konstitution der Materie.

Vortrag,

gehalten im Mai 1876 im wissenschaftlichen Kränzchen zu Kiel.

Zum Druck nach Form und Inhalt verändert.

Als die wichtigste Aufgabe der Chemie darf die Untersuchung der materiellen Verschiedenheiten der Dinge angesehen werden. Daher ist die Erkenntnis der Elemente die fundamentalste Entdeckung in unserer Wissenschaft.

Der Begriff Element als Urstoff ist alt und schon bei Persern und Ägyptern zu finden. Von diesen haben ihn die griechischen Philosophen übernommen, und Sie Alle kennen die vier Elemente des Aristoteles, welche eigentlich nach Empedocles genannt werden müßten. Doch fehlte diesen Männern die richtige empirische Einsicht, ihre Elemente waren Personifikationen der Aggregatzustände, des festen, flüssigen und gasförmigen Zustandes. Die gemeinsame Eigenschaft wurde durch Annahme desselben Bestandteils zu erklären versucht, ein Gedanke, der philosophisch sehr nahe liegt und die Naturwissenschaft während des Mittelalters beherrschte. Auch das Phlogiston der Chemiker von Stahl bis Lavoisier, also vom Ende des 17. bis Ende des 18. Jahrhunderts, war aus diesem Gedanken hervorgegangen. Alle brennbaren Körper sollten diese hervorragende Eigenschaft einem in ihnen enthaltenen Stoff, eben dem Phlogiston verdanken.

Das wesentlich Neue in dem Standpunkt von Boyle und Lavoisier, welche den Begriff Element in der heute noch geltenden Fassung aufstellten [1]), lag darin, daß sie nur dann einen Stoff als Bestandteil eines anderen ansahen, wenn sie aus dem letzteren den ersten isolieren, oder

[1]) Hier wird von den neusten Forschungen über Umwandlung der Elemente abgesehen. (S. Vortrag: Radium.)

umgekehrt aus den Bestandteilen die Verbindung aufbauen konnten. Wesentlich ist ferner, daß für sie Element einen nicht zerlegbaren Stoff bedeutet.

Bei allen diesen Stoffverwandlungen spielt aber ein Axiom die wichtigste Rolle, das Axiom von der Unzerstörbarkeit der Materie. Danach erfährt die Gesamtmasse des Stoffs oder wenn wir an demselben Punkt der Erde bleiben, auch das Gesamtgewicht des Stoffs bei keiner Stoffverwandlung eine Veränderung. Durch dieses Prinzip, welches Lavoisier zuerst seinen Untersuchungen zu Grunde legte und welches alle seine Schlüsse beherrscht, konnte dieser geniale Forscher die Unrichtigkeit der Annahme eines Phlogiston feststellen, indem er den Nachweis führte, daß das Verbrennungsprodukt stets schwerer ist, als der in Brand gesetzte Körper, daß also bei der Verbrennung nichts entweicht, sondern etwas und zwar im allgemeinen Sauerstoff aufgenommen wird.

Heute nennen wir Element jeden Stoff, den wir nicht weiter zerlegen können. Damit ist freilich seine Unzerlegbarkeit nicht absolut erwiesen. Sobald er aber zerlegt wird, scheidet er aus der Reihe der Elemente aus. Mit großer Wahrscheinlichkeit, ja mit Sicherheit können wir behaupten, daß die bestbekannten Elemente, diejenigen welche in der nachstehenden Tafel. S. 37, 38 u. 39 fett gedruckt sind, jedem Versuch einer Zerlegung widerstehen werden, da bisher kein Mittel unversucht blieb, dieses Ziel zu erreichen, aber stets erfolglos!

Wir sagen nun, daß ein Stoff aus bestimmten Elementen zusammengesetzt ist, wenn es gelingt, diese mit allen ihren bekannten Eigenschaften aus jenem Stoff zu isolieren, und wenn wir nachweisen können, daß die Gewichte der verschiedenen Elemente zusammen gleich dem Gewicht des in Rede stehenden Stoffes ist, oder wenn es möglich ist, durch Zusammenfügen aller dieser Elemente jenen Stoff wieder zu erzeugen, d. h. seine Synthese aus-

Elemente	Atomgew.-Zeichen	Atomgewichte bezogen auf H=1	Molekulargewichte
Aluminium	Al	26.9	
Antimon (Stibium)	Sb	119.3	
Argon	A	39.6	39.6
Arsen	As	74.4	297.6
Baryum	Ba	136.4	
Beryllium	Be	9.03	
Blei (Plumbum)	Pb	205.35	
Bor	B	10.9	
Brom	Br	79.36	158.72
Cadmium	Cd	111.6	111.6
Cäsium	Cs	131.9	
Calcium	Ca	39.7	
Cerium	Ce	139.2	
Chlor	Cl	35.18	
Chrom	Cr	51.7	
Eisen (Ferrum)	Fe	55.5	
Erbium	Er	164.7	
Fluor	Fl	18.9	37.8
Gallium	Ga	69.5	
Germanium	Ge	72	
Gold (Aurum)	Au	195.7	
Helium	He	4	4
Indium	In	114.1	
Iridium	Ir	191.5	
Jod	J	126.01	256.02
Kalium	K	38.85	38.85
Kobalt	Co	58.55	
Kohlenstoff	C	11.91	
Krypton	Kr	81.2	81.2
Kupfer	Cu	63.1	
Lanthan	La	137.9	

Elemente	Atomgew.-Zeichen	Atomgewichte bezogen auf H = 1	Molekulargewichte
Lithium	Li	6.98	6.98
Magnesium	Mg	24.18	
Mangan	Mn	54.6	
Molybdän	Mo	95.3	
Natrium	Na	22.88	22.88
Neodym	Nd	142.5	
Neon	Ne	19.9	19.9
Nickel	Ni	58.3	
Niobium	Nb	93.3	
Osmium	Os	189.6	
Palladium	Pd	105.7	
Phosphor	P	30.77	123.08
Platin	Pt	193.3	
Praseodym	Pr	139.4	
Quecksilber	Hg	198.5	198.5
Radium	Ra	223.3	
Rhodium	Rh	102.2	
Rubidium	Rb	84.9	
Ruthenium	Ru	100.9	
Samarium	Sa	149.2	
Sauerstoff (Oxygenium)	O	15.88	31.76
Scandium	Sc	43.8	
Schwefel	S	31.82	63.64
Selen	Se	78.6	157.2
Silber (Argentum)	Ag	107.11	
Silicium	Si	28.2	
Stickstoff (Nitrogenium)	N	13.93	27.86
Strontium	Sr	86.94	
Tantal	Ta	181.6	
Tellur	Te	126.6	253.2
Terbium	Tb	158.8	

Elemente	Atomgew.-Zeichen	Atomgewichte bezogen auf H = 1	Molekulargewichte
Thallium	Tl	202.6	
Thorium	Th	230.8	
Titan	Ti	47.7	
Uran	U	236.7	
Vanadium	V	50.8	
Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1.0	2.0
Wismuth (Bismutum) . .	Bi	206.9	
Wolfram	W	182.6	
Xenon	X	127	127
Ytterbium	Yb	171.7	
Yttrium	Y	88.3	
Zink	Zn	64.9	64.9
Zinn (Stannum)	Sn	118.1	
Zirkonium	Zr	89.9	

zuführen, wobei auch wieder das Prinzip von der Unzerstörbarkeit der Materie gewahrt sein muß.

Aus diesen Elementen muß nun alles Materielle entstehen, und der philosophische Wert in der Entdeckung der Elemente liegt darin, daß wir die unendliche Mannigfaltigkeit in der Erscheinungswelt des Materiellen zurückführen können auf die begrenzte Zahl der Elemente und deren Eigenschaften. Es frägt sich nur, in welcher Weise aus diesen Elementen alle diese stofflichen Differenzierungen entstehen.

Da müssen wir zunächst zwei Kategorien unterscheiden: die Mengung und die Verbindung. Die erste Art der Zusammensetzung unterliegt keiner Regel, keiner Gesetzmäßigkeit, und durch sie werden die Eigenschaften der Komponenten nur wenig verändert, so daß das Produkt als die Summe der Eigenschaften derselben an-

gesehen werden kann. Auch können wir aus dem Gemenge fast stets durch mechanische Hilfsmittel die Bestandteile wieder isolieren. Ganz anders bei der Verbindung! Diese zeigt meist gar keine Ähnlichkeit mehr mit ihren Bestandteilen, ihre Entstehung ist an ganz bestimmte fundamentale Gesetze geknüpft und kann in gewisser Beziehung als eine Schöpfung aufgefaßt werden, wenn es auch nur eine Stoffverwandlung, eine Metamorphose ist. Und zwar ist dies die einzige Stoffverwandlung, die wir noch zugeben. Das, was die Alchimisten so benannten, die Umwandlung eines Elementes in ein anderes, z. B. von Eisen in Gold, halten wir für unmöglich.[1])

Zur Erläuterung und zum besseren Verständnis dessen, was eine chemische Verbindung ist, erinnere ich an das Wasser, das aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, aber mit diesen elementaren Gasen gar keine Ähnlichkeit mehr zeigt. Trotzdem ist aber ohne weiteres nachweisbar, daß es aus Wasserstoff und Sauerstoff entsteht und sich in diese Elemente zerlegen läßt.

Wenn wir nun aber der Frage über die stoffliche Verschiedenheit der Materie näher treten, wenn wir uns die Frage vorlegen, in welcher Art sich die Verbindungen der 76 Elemente unterscheiden können, so haben wir zunächst die Möglichkeit der Bildung verschiedener Stoffe durch Zusammentreten verschiedener Elemente. Ohne weiteres ist klar, daß dadurch Körper mit verschiedenen Eigenschaften entstehen müssen, und zwar eine sehr große Zahl solcher, da diese 76 Elemente in sehr mannigfacher Art kombiniert werden können.

Ferner ist a priori klar, daß auch ganz verschiedene Stoffe aus denselben Elementen entstehen müssen, wenn diese sich in verschiedenen Gewichtsverhältnissen vereinigen. Hier rühren also die Verschiedenheiten der

---

[1]) Siehe den Vortrag über Radium.

Stoffe von dem verschiedenen relativen Verhältnis der Elementarbestandteile her. Als Beispiel für diesen Fall erwähne ich die große Klasse der Immediatbestandteile des Tier- und Pflanzenreichs, die fast ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen und doch bekanntlich untereinander sehr wenig Ähnlichkeit zeigen. Es gehören nämlich dahin viele unserer besten Nährmittel einerseits, und andererseits die stärksten Gifte wie Strychnin, Atropin usw.

Wir können aber noch einen Schritt weitergehen und kommen jetzt zu überraschenden Resultaten. Es gibt auch verschiedene Körper, welche dieselben Elemente in denselben Gewichtsverhältnissen enthalten, d. h. es gibt stofflich identisch zusammengesetzte Körper, welche doch in ihren Eigenschaften gänzlich voneinander abweichen. Hier scheint die Erklärung für den Materialisten zunächst unmöglich, und doch gibt es eine solche, auf die ich gleich eingehen will. Zunächst aber müssen wir uns die Frage vorlegen und beantworten, ob ein und derselbe Stoff immer die gleichen Eigenschaften zeigt.

Dies ist, wie Sie wissen, nicht der Fall, und ich brauche nur an das Wasser zu erinnern, um Ihnen ins Gedächtnis zurückzurufen, daß ein und derselbe Körper von ganz bestimmter chemischer Zusammensetzung, je nach Temperatur und Druck ganz verschiedene Eigenschaften zeigen kann. Um nur das Wichtigste von solchen Dingen herauszugreifen, habe ich anzugeben, daß es nach unseren Erfahrungen möglich erscheint, jeden Körper durch genügende Veränderung der äußeren Bedingungen, also namentlich von Temperatur und Druck, in drei Aggregatzuständen, also fest, flüssig oder gasförmig zu erhalten. So können wir jetzt fast alle Gase verflüssigen, die meisten auch in den festen Zustand überführen, andererseits ist es gelungen, durch Anwendung sehr hoher Temperaturen die meisten festen Körper, namentlich die Metalle zu schmelzen

und zu verflüchtigen. Auch den Kohlenstoff kann man in den Gaszustand verwandeln, und neuerdings glaubt man ihn sogar verflüssigt zu haben (was aber nicht bewiesen ist).[1])

Die Erklärung dieser Tatsachen ist bei Annahme der atomistischen Hypothese, von der ich in dem vorhergehenden Vortrag ausführlich gesprochen habe, möglich. Die kleinsten Teilchen des betreffenden Körpers, die Moleküle, muß man sich in Bewegung denken, und zwar hängt die Bewegungsgröße von der Temperatur des Körpers ab. Da nun die Moleküle aufeinander Kräfte und zwar anziehende Kräfte ausüben, so werden sie sich um so näher rücken, je geringer ihre Bewegungen sind, die offenbar diesen Anziehungen entgegenwirken. Die Eigenschaften des Körpers werden nun nicht allein abhängig sein von den Eigenschaften des kleinsten Teilchens, des Moleküls, und von den Wirkungen, welche diese aufeinander ausüben, sondern auch von den Bewegungszuständen derselben, und so kommen wir, indem wir die obigen Anschauungen etwas präziser fassen, zu folgenden Vorstellungen über die drei Aggregatzustände der Materie: im festen Zustand bewegen sich die einzelnen Moleküle um gewisse Lagen, die sie nur innerhalb ganz beschränkter Grenzen verlassen können. Da die anziehenden Kräfte der Moleküle überwiegen und sie in diesen Lagen zu erhalten suchen, so erklärt sich das Charakteristische des festen Zustandes, wonach hier sowohl Form wie Rauminhalt ganz bestimmt sind und nur durch äußere Kräfte verändert werden können. — Im flüssigen Zustand ist ein gewisses Gleichgewicht zwischen der Anziehung und der dieser entgegenwirkenden Kraft der Wärme vorhanden; auch hier sind die Moleküle noch in ihren Bewegungen beschränkt, die im allgemeinen auch nur um die Gleich-

[1]) Vergl. Vortrag 5.

gewichtslage stattfinden; allein die geringsten Kräfte von außen können Veränderungen, Verschiebungen der Moleküle gegeneinander, kurz weitergehende Bewegungen veranlassen. Daher kommt es auch, daß die Form einer Flüssigkeit, welche nur der Schwere unterworfen ist, durchaus unbestimmt ist,[1]) daß der geringste Windstoß einen großen See in Wellenbewegung versetzen kann, daß selbst ein ins Wasser geworfener Stein deutliche Formverschiebungen hervorruft. Der von der Flüssigkeit eingenommene Rauminhalt ist aber durchaus bestimmt und kann nur durch große Kräfte verändert werden. — Im Gaszustand endlich überwiegt bei weitem die Wärmebewegung der Moleküle über ihre gegenseitige Anziehung, die jetzt fast vollständig überwunden ist. Die einzelnen Moleküle bewegen sich selbständig voneinander, und zwar geradlinig durch den Raum mit einer Geschwindigkeit, die von der Natur der Substanz und der Temperatur abhängt. Natürlich werden die Moleküle bei ihren Bewegungen aneinanderstoßen und dadurch ihre Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit stören, sie werden sich dabei aber ebenso wie Billardkugeln, die aneinander stoßen, verhalten. Ähnlich wird es ihnen beim Anprallen an die Wand des Raumes, in dem das Gas sich befindet, ergehen. Auch hier werden sie nach den Gesetzen des Stoßes zurückgeworfen. Je weiter wir aber diese Wand hinausrücken, desto weiter bewegen sich die Gasmoleküle, und es zeigt sich eben, daß ein Gas jeden ihm dargebotenen Raum erfüllt oder auch, daß bei einem Gas weder Form noch Rauminhalt bestimmt sind.

Das Auftreten in diesen drei Zuständen bildet die wesentlichsten Veränderungen, welche durch den Einfluß der Wärme zustande kommen; von den anderen will ich hier nicht reden, ebensowenig von denjenigen Veränderungen, die durch verschiedenen Druck bewirkt werden,

---

[1]) Eine sich selbst überlassene Flüssigkeit nimmt Kugelform an.

da hier kaum Wesentliches zu bemerken ist. Es geht aus dem Gesagten aber hervor, daß wir von bestimmten Eigenschaften eines Körpers nur bei bestimmter Temperatur sprechen können. Es zeigt sich, daß die Eigenschaften einer Substanz nicht nur von denjenigen ihres kleinsten Teilchens (Moleküls) abhängig sind, sondern daß auch die Einwirkungen dieser Teilchen aufeinander dabei wesentlich zu berücksichtigen sind, und diese letzteren werden eben durch die Temperatur beeinflußt. Wenn wir nun aber von neuem die Frage stellen, ob — gleiche Temperatur vorausgesetzt — die Eigenschaften einer Substanz bestimmte sind, wenn ihre Zusammensetzung qualitativ und quantitativ gegeben ist, so lautet die Antwort: nein. Wir kommen zur Erkenntnis der Isomerie, der Tatsache, daß Körper von gleicher Zusammensetzung, aber durchaus verschiedenen Eigenschaften existieren. Es bildet die Erkenntnis der Isomerie eine der wichtigsten Schritte, den die neuere Chemie getan hat, denn er hat erst zu den Spekulationen geführt, welche eine große Rolle in der heutigen organischen Chemie spielen und sich mit den Erklärungen dieser Tatsachen befassen. Wir verdanken die ersten Kenntnisse in diesem Gebiete zwei berühmten deutschen Chemikern, Wöhler und Liebig. Um Sie gleich von vornherein auf die Verschiedenheit in den Eigenschaften isomerer Körper aufmerksam zu machen, bemerke ich, daß z. B. Essig und Zucker genau dieselbe Zusammensetzung haben, und doch lassen sich kaum größere Gegensätze denken, wenigstens für unser Geschmacksorgan.

Wenn wir nun in die Kenntnis der isomeren Körper einzudringen suchen, um uns eine Erklärung für diese auffallenden Tatsachen zu verschaffen, so muß ich zunächst erläuternd bemerken, daß wir unter der Zusammensetzung eines Körpers die Zahlen verstehen, welche die Verhältnismengen der Bestandteile darstellen. Gewöhnlich geschieht dies in der Weise, daß man angibt, wieviel Prozente der

einzelnen Elemente in dem Körper enthalten sind. Nun ist aber ganz klar, daß dadurch die Zusammensetzung eines Moleküls noch nicht scharf definiert ist, denn man kann sich sehr wohl denken, daß zwei verschiedene Moleküle ihre Bestandteile in denselben Verhältnissen enthalten, und doch nicht gleich zusammengesetzt sind, z. B. so, daß das eine Molekül von jedem Bestandteil die doppelte oder die drei- bis n-fache Menge enthält als das andere. Offenbar entstehen aus diesen verschiedenen Molekülen durch deren Anhäufung verschiedene Substanzen, die gleiche Zusammensetzung (oder besser gesagt gleiche relative Zusammensetzung) haben. Solche Substanzen nennt man polymer, und es bildet die Polymerie eine Unterabteilung der Isomerie. Zu solchen polymeren Körpern gehört das vorhin erwähnte Beispiel von Essig und Zucker, und es wird Ihnen hoffentlich jetzt der Grund der Verschiedenheit solcher Stoffe klar geworden sein. Wenn ich Ihnen hier auch nicht auseinandersetzen kann, welche Tatsachen uns berechtigen bei derartigen Stoffen eine solche Verschiedenheit des einzelnen Moleküls anzunehmen, so werden Sie mir andererseits zugeben müssen, daß die Möglichkeit einer solchen Annahme durch die atomistische Hypothese gegeben ist und daß der Versuch der Erklärung polymerer Stoffe, wie er hier gemacht wird, eine logische Ausbildung dieser Hypothese genannt werden kann.

Zu den Polymerien sind die meisten Allotropien zu rechnen. Darunter versteht man verschiedene Zustände desselben Elements unter gleichen äußeren Bedingungen (Temperatur und Druck). Die Möglichkeit einer solchen Erscheinung ist nur dann denkbar, wenn das Molekül, das kleinste, frei vorkommende Teilchen des Elements, aus mehreren Atomen, natürlich gleicher Art, besteht, denn ein Körper, dessen Moleküle nur je ein Atom enthalten, kann niemals in verschiedenen Zuständen existieren, da das Atom als durchaus unveränderlich anzusehen ist.

Bei solchen Elementen mit mehreren Atomen im Molekül ist nun sowohl Polymerie wie auch Metamerie (s. unten) möglich. Beides bezeichnen wir als Allotropie, da wir noch nicht mit Sicherheit imstande sind, zu entscheiden von welcher Art diese Isomerie ist. Sehr auffallende Fälle von Allotropie bieten die Elemente Sauerstoff, Phosphor und Kohlenstoff, mit denen ich mich hier kurz beschäftigen will.

Die allotrope Modifikation des Sauerstoffs, das Ozon, wurde schon von Schönbein 1840 entdeckt, doch erst spätere Untersuchungen haben gelehrt, daß das Ozon nur aus Sauerstoff entsteht und wieder in diesen zerfällt, so daß es zweifellos als ein veränderter Sauerstoff angesehen werden muß. Es unterscheidet sich von diesem durch seinen starken Geruch, durch seine viel energischere (oxydierende) Wirkung, so daß z. B. Quecksilber, Silber, Jodkalium usw. durch Ozon leicht verändert werden, was durch Sauerstoff nicht geschieht. Ferner besitzt das Ozon eine höhere Dichtigkeit als der Sauerstoff, und daraus dürfen wir schließen, daß es diesem polymer ist.[1])

Den Phosphor kennen wir in drei allotropen Formen: der gewöhnliche Phosphor ist lichtgelb, leicht entzündlich, im Dunkeln leuchtend und giftig, der rote Phosphor, der aus dem vorigen durch Erhitzen entsteht, zeigt alle diese Eigenschaften nicht und eignet sich deshalb (seiner Nichtgiftigkeit wegen) weit besser zur Herstellung von Streichhölzern, wovon bei den schwedischen Tändstickor Anwendung gemacht wird. Die dritte Form, der schwarze oder metallische Phosphor, ist nur wenig bekannt.

Auch der Kohlenstoff kommt in drei Formen vor: als Diamant, Graphit und amorphe Kohle, als Ruß. — Ich bin überzeugt, daß Sie diese Körper und ihre außerordentliche Verschiedenheit kennen. Umsomehr ist die Frage

[1]) Näheres über Ozon findet sich in dem diesem gewidmeten Vortrag.

berechtigt, welchen Grund man zu der Annahme hat, daß diese Formen nur Modifikationen eines und desselben Elementes sind. Die Antwort lautet dahin, daß wir aus gleichen Mengen dieser verschiedenen Kohlenstoffformen je dieselbe Menge Kohlendioxyd (Kohlensäure) herstellen können.

Wie ich nun aber vorhin schon andeutete, sind wir noch immer nicht zu Ende — die Polymerie ist nur eine Unterabteilung der Isomerie. Die zweite Unterabteilung bildet die Metamerie, d. h. die Tatsache, daß Stoffe, bei denen die Moleküle nicht nur gleiche relative Zusammensetzung, sondern gleiche absolute Zusammensetzung haben, deren Molekeln dieselbe Zahl von Atomen enthalten, doch noch verschieden sein können. Hier nun lautet die Erklärung der atomistischen Hypothese dahin, die Moleküle sind dadurch verschieden, daß die gleichen Atome, welche dieselben bilden, in verschiedener Weise gelagert sind (wie man sich früher ausdrückte) oder in verschiedener Weise aneinander gebunden sind, wie man heute sagen muß. Gerade diese Erscheinungen der Metamerie, die außerordentlich häufig sind, haben uns gezwungen, Spekulationen über das Wesen und den Aufbau der Moleküle zu machen, und wir haben diese so weit ausgebildet, daß wir uns nicht nur eine Vorstellung machen können von der Ursache der Verschiedenheit der tatsächlich beobachteten metameren Körper, sondern daß wir auch neue Metamerien voraussehen, die wir nachträglich durch unsere Experimente tatsächlich nachweisen können. Unsere Einsicht oder unsere Zuversicht in diese Einsicht geht so weit, daß wir sogar die Zahl der möglichen Metamerien bei bestimmter Zusammensetzung berechnen können. Nach einer solchen Rechnung beträgt z. B. diese Zahl in einem Fall 800, und das war noch eine verhältnismäßig einfache Substanz; da nun aber mit der Komplikation des Moleküls die Zahl der möglichen Metamerien zunimmt, so können Sie sich etwa eine Vorstellung machen, von welcher Be-

deutung die Ansichten werden, welche eine Erklärung für diese Fülle von Erscheinungen darbieten sollen. Ich möchte hier noch etwas näher darauf eingehen und möchte das an einem Beispiel tun, von dem ich zu glauben geneigt wäre, daß ich es Ihnen verständlich machen kann.

Die organische Chemie — und gerade dort finden sich die häufigsten Fälle von Metamerie — kennt eine große Klasse von Stoffen, welche große Ähnlichkeit zeigen mit dem gewöhnlichen Alkohol, nicht gerade in bezug auf ihre Einwirkung auf den menschlichen Organismus, aber in bezug auf die wichtigsten chemischen Eigenschaften, so daß man den Namen Alkohol zu einem Gattungsbegriff erhoben hat und jene Klasse von Substanzen Alkohole nennt. Diese Alkohole nun bestehen alle, wie der Alkohol selbst, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, allein sie sind in quantitativer Beziehung verschieden zusammengesetzt, so daß man sie in bezug auf diese, und zwar z. B. nach steigendem Kohlenstoffgehalt in eine Reihe ordnen kann, deren zweites Glied der gewöhnliche, jetzt auch Äthylalkohol genannte Körper ist. Das erste Glied der Reihe heißt Methyl-, das dritte Propylalkohol. Die weiteren brauchen wir hier nicht zu berücksichtigen. Es existiert nun eine dieser Reihe von Alkoholen parallel laufende Reihe von Säuren, die, weil einige ihrer Glieder wesentliche Bestandteile der Fette bilden, als Fettsäuren bezeichnet werden. Auch diese können nach ihrem Kohlenstoffgehalt in eine Reihe gebracht werden, deren erstes Glied die Ameisensäure aus den Ameisen, die zweite die Essigsäure, die dritte die Propionsäure ist. Es hat sich nun gezeigt, daß alle Glieder der Alkohole mit allen Gliedern der ebengenannten Säuren in Verbindung treten können. Solche Verbindungen nennt man Ester. Unter diesen Estern finden sich aber sehr viele Metamerien, so ist z. B. der Ester, aus Essigsäure und gewöhnlichem Alkohol entstanden, gleich zusammengesetzt mit dem aus Ameisen-

säure und Propylalkohol und dem aus Propionsäure und Methylalkohol gebildeten. Hier haben wir nun alle Ursache, die Molekulargröße der drei Körper, d. h. die Zahl der Atome im Molekül in den drei Fällen als gleich anzusehen, aber die Art der Bindungsweise der Atome ist verschieden. Der aus Essigsäure und Alkohol entstandene Ester läßt sich sehr leicht wieder in diese Komponenten spalten, während die beiden anderen Ester Ameisensäure und Propylalkohol resp. Propionsäure und Methylalkohol liefern. Dies schon — und ich könnte noch mehr Gründe nach dieser Richtung anführen — zeigt uns, daß bei der Gewinnung eines neuen Körpers aus zwei anderen, der erstere den Stempel seines Herkommens auf sich trägt oder, wie wir in der heutigen Sprache der Chemie sagen, die Atome größtenteils noch in der Bindungsweise enthält, wie sie in den Körpern, aus denen er entstand, vorhanden war; sonst würde er sich nicht wieder in diese zerlegen lassen. Dadurch ist ein Fingerzeig für die Betrachtungen über die Bindungsweise der Atome in einer Substanz gegeben, wenn sie aus einfacheren Stoffen gewonnen werden kann. Indem wir die komplizierten Verbindungen in einfachere und diese in noch einfachere zerlegen, kommen wir endlich zur Darstellung von Substanzen aus den Elementen selbst, zur eigentlichen Synthese, und machen wir nun bei dem Molekül der einfachst zusammengesetzten Stoffe gewisse, sehr ungezwungene Annahmen über die Art der Bindungsweise der Atome, so können wir, indem wir aus diesen einfachsten zu komplizierteren übergehen, und aus der Art, wie diese aus jenen entstehen, Schlüsse auf die Bindungsweise der Atome in den Molekülen der letzteren ziehen. Sie sehen, daß dadurch die Synthese, d. h. die künstliche Darstellung von komplizierten Stoffen aus den Elementen, neben den manchmal sehr nützlichen praktischen Zwecken, das wissenschaftliche Ziel verfolgt, die Bindungsweise der Atome zu ermitteln, oder wie man

sagt, die Konstitution des Körpers festzustellen. Inwieweit wir uns mit unseren Vorstellungen über die Bindungsweise der Atome der Wahrheit nähern, oder ob wir überhaupt damit annähernd Wahres behaupten, darüber läßt sich noch viel streiten, und ich werde diese Frage hier nicht diskutieren, sondern mich damit begnügen, Ihnen zu wiederholen, daß wir unseren nächsten Zweck, eine Erklärung der Metamerie zu erlangen, erreicht haben.

Die Vorstellungen, zu denen wir durch derartige Untersuchungen gekommen sind, werden unter dem Namen der Strukturtheorie zusammengefaßt, und diese Theorie basiert in letzter Linie auf der Valenztheorie, d. h. auf der Ansicht, daß jedem Atom ein bestimmter Wert oder eine bestimmte Sättigungskapazität oder, was noch bezeichnender ist, eine bestimmte atombindende Kraft zukommt (vergl. Vortrag 1). Als Maß dienen die sogenannten einwertigen Elemente, deren Atome eben nur ein anderes Atom zu binden vermögen, wie Wasserstoff, Chlor, Brom, Natrium, Kalium usw. Bei allen Verbindungen, welche nur solche Elemente enthalten, bestehen die kleinsten Teilchen nur je aus zwei Atomen, so z. B. die Salzsäure aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor, das Kochsalz aus 1 Atom Natrium und 1 Atom Chlor; es sind eben die Atome dieser Art so beschaffen, daß jedes Atom nur wieder 1 Atom festzuhalten vermag. Dann gibt es die zweiwertigen Elemente wie Sauerstoff, Schwefel, Zink, Magnesium usw., deren Atom gerade zwei der ersten Art binden kann. Als Beispiel dient das Wasser, dessen kleinstes Teilchen aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff besteht, und in dem nach unserer Vorstellung der Sauerstoff die 2 H-Atome festhält. Zu den dreiwertigen Elementen gehört der Stickstoff und der Phosphor, sie vermögen 3 einwertige Atome zu binden, wie uns durch das Ammoniak NH_3 gelehrt wird, und endlich haben wir vierwertige Elemente, denen der Kohlenstoff und das Silicium zuzuzählen sind, was wir aus der Zu-

sammensetzung des einfachsten Kohlenwasserstoffes, des Grubengases, entnehmen können, wo 1 Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff verbunden ist, dessen kleinstes Teilchen also durch CH_4 repräsentiert wird.

Wenn wir diese Vorstellungen zu Grunde legen, so gelingt es uns noch deutlicher als vorher, die Verschiedenheit isomerer oder metamerer Körper zu verstehen. So ist z. B. der bekannte Alkohol gleich zusammengesetzt mit dem Methyläther. Beide enthalten 2 Atome Kohlenstoff, 6 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff. In dem ersten aber nehmen wir die 2 C-Atome direkt aneinander gebunden an, in dem zweiten ist es der Sauerstoff, der dieselben aneinander bindet, usw. Auf die Gründe dieser Anschauung gehe ich hier nicht weiter ein, doch betone ich, daß durch sie eine ganze Reihe von Eigenschaften dieser Körper eine Erklärung findet.

Wenn wir nun die Konsequenzen dieser Anschauungen über den Wert oder die Valenz der Atome ziehen und uns ferner leiten lassen durch die chemischen Eigenschaften der Stoffe, namentlich durch die Art, wie sie entstehen, durch ihre Synthese, und wie sie sich wieder in einfache Stoffe zerlegen, so gelingt es schließlich für sehr viele, ja für die meisten Substanzen, eine Formel aufzustellen, welche nicht nur ein Bild von ihrer Zusammensetzung gibt, von der Anzahl Atome der darin enthaltenen Elemente, sondern auch von der Art, wie diese Atome sich gegenseitig binden, von ihrer Struktur oder chemischen Konstitution. Durch diese Formeln ist außerordentlich viel geleistet worden, und namentlich die organische Chemie wäre nicht zu der Blüte gelangt, die wir ihr heute zuerkennen dürfen, wenn sie sich dieses Hilfsmittels, dieser Hypothesen, entschlagen hätte. Zahllose Isomerien — ich erinnere nur an die oben gegebenen Beispiele — haben so ihre Erklärung gefunden, und zahllose Körper, welche diese Hypothese vorhersah, haben schließlich wirklich hergestellt werden können.

Und doch auch diese Hypothese über die Bindungsweise der Atome genügt noch nicht, um allen Erscheinungen der Isomerie Rechnung zu tragen.

Es hat sich gezeigt, daß es zahlreiche Verbindungen gibt, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung und gleicher Struktur oder Bindungsweise der Atome, also bei durchaus demselben chemischen Charakter, d. h. bei Verbindungen, die in gleicher Weise entstehen und sich auch wieder zerlegen, doch noch Verschiedenheiten namentlich physikalischer Art vorhanden sind, d. h. sich durch Schmelzpunkt, Krystallform und namentlich durch ihr Verhalten gegen das polarisierte Licht unterscheiden. Für solche physikalische oder besser stereochemische Isomerien (Stereomerien), wie man sie genannt hat, ist die Erklärung erst seit wenigen Jahren möglich geworden, und zwar dadurch, daß man die Atome nicht als Punkte betrachtet, die alle in einer Ebene liegen, sondern als räumlich ausgedehnte Teilchen, die drei Dimensionen haben, dadurch also, daß man alle diese Formeln, die man sich früher immer nur in einer Ebene projiciert dachte, in den Raum verlegte, durch die Stereochemie, deren Einführung wir van't Hoff und Le Bel verdanken.

Ich darf heute Ihre Zeit nicht mehr so weit in Anspruch nehmen, um Sie in dieses schwierige Kapitel mit Erfolg einzuführen. Ich verzichte darauf um so eher, als ich mir bestimmt vorgenommen habe, einen speziellen Vortrag, und zwar mit Experimenten, diesem Gegenstand zu widmen. Ich begnüge mich daher heute damit, Sie auf diese stereochemischen Vorstellungen hingewiesen zu haben. Nehmen wir sie zu Hilfe, so kommen wir zu einer naturwissenschaftlichen Vorstellung oder Erklärung für alle Erscheinungen der Isomerie und damit zu einem vollen Verständnis der Konstitution der Materie.

Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente.

Vortrag,

gehalten den 10. Februar 1877 im wissenschaftlichen Kränzchen zu Kiel.

Seitdem mit einigen Zusätzen und Nachträgen versehen.

Gewiß wird es jedem denkenden Menschen, wenn er mit den Resultaten chemischer Forschung bekannt wird, auffallen zu hören, daß man zu der Erkenntnis gekommen ist, alles Materielle bestehe aus etwa 76 Elementen oder Urstoffen. Es kann entschieden unserem Verstand keine besondere Befriedigung gewähren, eine solche Tatsache hinzunehmen, denn wenn auch die Erkenntnis, daß durch Mengung und Verbindung dieser Elemente die unendliche Mannigfaltigkeit des Materiellen gebildet wird, dem Kausalitätsbedürfnis unseres Verstandes zunächst genügt, so wird doch gerade derselbe Trieb uns in derselben Richtung weiterdrängen, und wir werden uns die Frage vorlegen, ob diese 76 Stoffe, welche die Chemiker bisher nicht weiter zerlegen konnten, nun wirklich als unzerlegbar gelten müssen. Wir werden nach Gründen suchen, welche, wenigstens vom philosophischen Standpunkt aus, die Ansicht rechtfertigen, daß es nur einen Urstoff gibt, der als Träger alles Materiellen erscheint.

Freilich werden wir mit solchen Ideen den Boden der Tatsachen verlassen und uns in das Gebiet der Hypothesen begeben. Warum aber sollte uns das nicht gestattet sein?

Ich glaube, daß der Naturforscher nicht nur Philosoph sein darf, sondern es sein soll. Und diese Philosophie wird der Wissenschaft nutzbringend sein, sie wird zu neuen Versuchen anregen und so das Wissensgebiet bereichern. Sie wird niemals in den Fehler früherer philosophischer Systeme verfallen können, daß sie, den Tatsachen entgegen, Ansichten aufstellt und verteidigt, sie wird stets nur die

Tatsachen durch allgemeine Ideen zu verknüpfen suchen oder, von den Tatsachen ausgehend, weiterspekulieren, um zu Resultaten zu gelangen, welche diese Tatsachen in einem neuen geistigen Licht erscheinen lassen, ihre Bedeutung in einer unserem Verstand angemessenen Weise interpretieren, ohne ihre Richtigkeit im geringten anzutasten. Solche Spekulationen gehören entschieden zur Wissenschaft, denn „wenn auch der reale Inhalt der Wissenschaft in den Tatsachen liegt, so ist doch die geistige Bedeutung in den dieselben verknüpfenden Hypothesen zu suchen".

So ist denn nicht zu leugnen, daß viele mächtige Anstöße, welche die Naturwissenschaften erhalten haben und die wesentlich fördernd auf sie einwirkten, durch solche Spekulationen hervorgerufen wurden.

In dieser Hinsicht will ich nur an ein Beispiel erinnern, das Ihnen übrigens bekannt sein dürfte: an Darwin's Hypothese über die Entstehung der Arten, die, weit über die Befunde hinausgehend, noch nicht als bewiesen gelten kann und die doch durch das geistige Band, welches sie um die verschiedenen biologischen Wissenschaften schlingt, uns zu ihrer Anerkennung zwingt und die früher systematischen Wissenschaften der Botanik und Zoologie mit Gedanken beseelte, die ihren wissenschaftlichen Charakter wesentlich erhöhten.

Der Darwin'schen Hypothese ähnlich ist nun die eben erwähnte Ansicht von der Existenz einer Urmaterie, die leider aber noch keinen so geistvollen Interpreten gefunden hat wie jene, die aber, wie Sie sich überzeugen werden, für unsere Wissenschaft doch sehr bedeutungsvoll geworden ist.

Der Erste, der in wissenschaftlicher Weise versuchte die Idee einer Urmaterie einzuführen, war Prout. Er ging davon aus, daß die Atomgewichte der Elemente ganze Multiplen seien von denen des Wasserstoffs. In zwei Abhandlungen, die 1815 und 1816 erschienen und von denen die erste anonym war, hat derselbe versucht, durch Be-

stimmung der spezifischen Gewichte der elementaren Gase deren Atomgewichte festzustellen, indem er zwischen beiden Proportionalität annnahm. Als Einheit wählte er den Wasserstoff und stellte dann für die Atomgewichte

von	Sauerstoff	die Zahl	8
„	Stickstoff	„ „	14
„	Phosphor	„ „	14
„	Chlor	„ „	36
„	Jod	„ „	124
„	Schwefel	„ „	16 auf.

Nach unseren heutigen Ansichten sind die Atomgewichte von Sauerstoff und Schwefel doppelt so groß, das von Chlor ist etwas kleiner, das von Jod wesentlich größer, während die Zahl für Phosphor ganz unrichtig ist.

Später gab er dann auch die Atomgewichte einiger nicht flüchtiger Elemente an, doch ohne die dabei benutzten Prinzipien auseinanderzusetzen. Die Zahlen sind für

Natrium	24
Calcium	20
Eisen	28
Barium	70
Kalium	40
Zink	32
Kohlenstoff	6.

Aus diesen Bestimmungen folgert er, daß, da die Atomgewichte aller dieser Elemente ganze Vielfache von dem Atomgewicht des Wasserstoffs seien, man im Wasserstoff das sehen könne, was man sich unter Urmaterie vorgestellt hatte, indem man nur anzunehmen brauche, daß die für die Atomgewichte angegebenen Größen die Anzahl Volume Wasserstoff bedeuten, die sich bei den betreffenden Elementen zu 1 Volum kondensiert hätten.

Dieser Ansicht von Prout trat namentlich Thomson bei. Dieser publizierte 1825 eine Atomgewichtstafel, die er aus eigenen Versuchen abgeleitet hatte und welche be-

weisen sollte, daß der Prout'schen Hypothese allgemeine Gültigkeit zukomme. Allein seine Versuche waren größtenteils falsch, was ihm Berzelius nachwies, der ihn darob sehr derb zur Rechenschaft zog.

Berzelius selbst aber suchte die Frage nach der Richtigkeit der Prout'schen Hypothese durch sehr gewissenhafte Versuche zu lösen, und wies darauf hin, daß die Entscheidung namentlich durch Feststellung der kleinen Atomgewichte erfolgen müsse, da bei den anderen die Versuchsfehler eine zu große Rolle spielten, und bei den damals zu erreichenden Genauigkeiten nicht der bestimmte Nachweis zu führen sei, ob die betreffenden Atomgewichte ganze Zahlen seien oder nicht. Er meint dann weiter, daß nach den damaligen Bestimmungen die Prout'sche Hypothese für alle Elemente mit niedrigem Atomgewicht statthaft sei, mit Ausnahme für den Kohlenstoff, dessen Atomgewicht er von 12 verschieden annimmt. Darum meint er, daß es wünschenswert sei, neue Atomgewichtsbestimmungen des Kohlenstoffs auszuführen.[1])

Statt dahin gehende Versuche anzustellen, bestimmt Berzelius 1830 das Atomgewicht des Bleis und findet dasselbe, auf Wasserstoff = 1 bezogen, zu 207,08, also sehr nahe 207, woraus er aber merkwürdigerweise schließt, daß die Prout'sche Hypothese keine Gültigkeit habe, während viel eher das Gegenteil daraus hätte abgeleitet werden können. Übrigens war bei dem großen Einfluß, den Berzelius damals in der Chemie ausübte, das Schicksal der Prout'schen Hypothese damit vorläufig entschieden.

Im Jahre 1840 hat allerdings Dumas nochmals versucht diese Hypothese für die Wissenschaft zu retten, indem er gemeinschaftlich mit Stas durch sehr sorgfältige

[1]) Turner zeigte übrigens 1829, daß die Atomgewichte von Chlor 35,42, von Stickstoff 14,15 und von Barium 68,7 seien, was sehr genau den von uns angenommenen Zahlen entspricht, aber durchaus nicht der Prout'schen Hypothese.

Versuche das Atomgewicht des Kohlenstoffs von neuem bestimmt und es genau 12 findet. Ferner finden sie die Atomgewichte von Sauerstoff 8 und von Calcium 20, so daß Dumas die Frage nach der Richtigkeit der Prout'schen Hypothese von neuem aufwarf und seine Schüler und Freunde Marignac und Stas bestimmte, sich mit Atomgewichtsbestimmungen weiter zu beschäftigen. Der Letztere hat daraus sein Lebenswerk gemacht und hat mit einer bewunderungswürdigen Sorgfalt und mit einer Genauigkeit, die, wie es schien, alles bis dahin Geleistete übertraf[1]), eine ganze Reihe von Atomgewichten festgestellt. Dadurch ist derselbe zu der Überzeugung gekommen, daß die Prout'sche Hypothese keine Gültigkeit habe und daß, je genauer man derartige Versuche ausführe, um so mehr die Atomgewichte sich von den ganzen Zahlen entfernen. Von anderer Seite ist dagegen darauf hingewiesen worden, daß, selbst wenn man den Atomgewichten die genausten von Stas angegebenen Werte zulegt, doch sehr viele von ihnen ganzen Multiplen des Wasserstoffs so nahe kommen, daß dies der Wahrscheinlichkeit zuwiderliefe, wenn nicht irgend eine Beziehung zwischen den Atomgewichten der Elemente bestände.

Um eine solche Beziehung handelt es sich nun bei den folgenden Darlegungen.

Schon in den zwanziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wiesen Döbereiner und Gmelin darauf hin, daß die Differenzen zwischen den Atomgewichten ähnlicher Elemente sehr nahe die gleiche sei, so daß bei solchen Gruppen von drei Elementen, die Döbereiner als Triaden bezeichnete, das Atomgewicht des einen das arithmetische Mittel von dem der beiden anderen sei[2]), wobei er folgende Beispiele heranzieht:

[1]) Neuerdings ist man allerdings etwas anderer Ansicht geworden.

[2]) Übrigens ist J. B. Richter (1762—1807) der Erste gewesen, der auf solche Beziehungen bei den Atomgewichten aufmerksam machte.

Li = 7	Diff. 16	Cl = 35,5	Diff. 44,5
Na = 23	Diff. 16	Br = 80	Diff. 47.
K = 39		J = 127	

Auf ähnliche Regelmäßigkeiten wurde dann auch von anderen Chemikern, namentlich von Pettenkofer und Dumas, hingewiesen, aber erst L. Meyer hat 1864 eine größere Tafel dieser Art zusammengestellt:

				Li	Be	
				7.03	(9.3)	Diff. 16
C	N	O	Fl	Na	Mg	
12.00	14.04	16.00	19.0	22.99	23.94	Diff. 16
Si	P	S	Cl	K	Ca	
28.5	31.00	31.98	35.46	39.04	40.00	Diff. 45
	As	Se	Br	Rb	Sr	
	75.0	78.8	79.97	85.4	87.6	Diff. 47
Sn	Sb	Te	J	Cs	Ba	
117.8	120.6	128.3	126.8	133.0	137.1	Diff. 48.
Pb	Bi			Tl		
207.0	208.0			(204?)		

Wenn auch in dieser Anordnung noch sehr viele Elemente fehlen, wenn auch die Differenzen zwischen den Horizontalreihen durchaus nicht immer gleich sind, so verdient die Tafel doch Beachtung, weil darin den ausgesprochensten Analogien Rechnung getragen wird und weil sie zeigt, daß solche unvorherzusehende Regelmäßigkeiten gerade bei den bestbekannten Elementen angetroffen werden.

Das Verdienst, derartige Betrachtungen auf alle Elemente ausgedehnt und gezeigt zu haben, daß die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind, d. h. daß analoge Elemente in ihren Atomgewichten annähernd gleiche Differenzen zeigen, gebührt Mendelejeff. Es gelingt ihm, dies anschaulich zu machen, indem er alle Elemente nach ihrem Atomgewicht ordnet und zwar derart, daß die aufeinanderfolgenden Elemente in

eine Horizontalreihe kommen, die aber abgebrochen und unter dem ersten Glied fortgesetzt wird, sobald ein diesem analoges Element erscheint. Es ist klar, daß bei diesem Verfahren die analogen Elemente in eine Vertikalreihe kommen, eine Gruppe bilden, ähnlich wie dies schon L. Meyer, wenn auch im kleineren Maßstab getan hatte (s. oben). Ferner zeigt Mendelejeff, und das ist ihm originell, daß die Elemente einer Horizontalreihe sich in ihren Eigenschaften stetig ändern. Man erkennt dies schon bei genauer Betrachtung der Mendelejeff'schen Tabelle, welche er im Jahre 1871 aufgestellt hat und wie sie umstehend abgedruckt ist.

Man sieht hier, wie die Verbindungsfähigkeit der verschiedenen Elemente mit Wasserstoff und Sauerstoff stetig ab- oder zunimmt.

Mendelejeff weist darauf hin, daß die ganze Reihe sich in Abschnitte zerlegen läßt, deren jeder aus Gliedern derselben natürlichen Familie in derselben Reihenfolge besteht. Es verändern sich die Eigenschaften der Elemente entsprechend den zunehmenden Atomgewichten, was sich in der nächsten Reihe, in einer neuen Periode, mit derselben Regelmäßigkeit wiederholt, so daß sich also die Eigenschaften der Elemente in einer periodischen Abhängigkeit von ihren Atomgewichten befinden.

Ich will zunächst Mendelejeff's Gedankengang an den zwei ersten Horizontalreihen illustrieren. Die Sauerstoffverbindungen dieser Elemente geben folgende Reihe:

Li_2O	(Be_2O_2)	B_2O_3	(C_2O_4)	N_2O_5	—	—
	BeO		CO_2			
Na_2O	(Mg_2O_2)	Al_2O_3	(Si_2O_4)	P_2O_5	(S_2O_6)	Cl_2O_7
	MgO		SiO_2		SO_3	

Ähnliche Regelmäßigkeiten zeigen sich bei Betrachtung der Hydrate und der Salze, z. B.:

$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Si(OH)_4$	$PO(OH)_3$	$SO_2(OH)_2$	$ClO_3(OH)$
$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$Si(OK)_4$	$PO(ONa)_3$	$SO_2(ONa)_2$	$ClO_3(OK)$.

Reihen	Gruppe I — R_2O	Gruppe II — RO	Gruppe III — R_2O_3	Gruppe IV RH_4 RO_2	Gruppe V RH_3 R_2O_5	Gruppe VI RH_2 RO_3	GruppeVII RH R_2O_7	Gruppe VIII — RO_4
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	Fl=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zn=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Jr=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	Ur=240	—	— — — —

Diese Stetigkeit in der Veränderung der Eigenschaften bei einer Familie (Horizontalreihe), die hier durch chemische Gründe gestützt wird, läßt sich, wie L. Meyer 1872 gezeigt hat, auch an den Veränderungen der physikalischen Eigenschaften dartun. Die nebengezeichnete Kurve soll dies anschaulich machen. Hier bedeuten die Horizontalabmessungen (Abscissen) die Atomgewichte, die Vertikalabmessungen (Ordinaten) die Atomvolume, d. h. die Quotienten aus spezifischem Gewicht in Atomgewicht $\frac{A}{S}$. Die Kurve zeigt uns also die Abhängigkeit des Atomvolums von dem Atomgewicht, und man erkennt sofort 1.) die Periodizität an dem Ab- und Aufsteigen der Kurve, 2.) die Stetigkeit daran, daß überhaupt eine fortlaufende, nicht unterbrochene Kurve erhalten wird. Ähnliches wie für das Atomvolumen zeigt sich auch bei anderen physikalischen Eigenschaften, z. B. bei der Flüchtigkeit, dem Schmelzpunkt, den elektrochemischen Eigenschaften usw. So stehen die elektropositiven Metalle am Anfang jeder Reihe, während die elektronegativen am Ende stehen, die flüchtigen Elemente stehen stets auf dem aufsteigenden Ast der Kurve, während die schwerflüssigen kleine Atomvolume besitzen usw.

Sehen wir uns jetzt Mendelejeff's Tafel als Ganzes näher an, so zerfällt sie in sieben Hauptgruppen, welche je die untereinander ähnlichsten Elemente enthält. Die achte Gruppe besteht aus je vier einander sehr nahe stehenden Elementen, die sich an die vierte, sechste und zehnte Horizontalreihe anschließen. Diese Elemente bilden gewissermaßen mehrere gleichwertige Lösungen derselben Gleichung.

Zwischen den Gliedern einer Gruppe zeigt sich nun nicht immer die gleiche Ähnlichkeit, sondern es entsprechen sich die Glieder der 1., 3., 5. und 7. Reihe weit mehr, als denen der 2., 4., 6., 8. usw. Reihe, welche wieder untereinander besonders ähnlich sind. Deshalb nennt

Mendelejeff eine Horizontalreihe die kleine Periode, dagegen zwei aufeinander folgende Reihen mit der anschließenden achten Gruppe, eine große Periode, welche aus 17 Gliedern besteht. (Kupfer, Silber und Gold finden keine sichere Stellung im System.)

Als Unterschied zwischen paaren und unpaaren Reihen führt Mendelejeff an, daß die Glieder der ersteren nicht wie die der anderen, flüchtige Wasserstoff- und Alkylverbindungen zu bilden vermögen, was übrigens jetzt nicht mehr zutrifft, selbst wenn man die zwei ersten Reihen als typische nicht in Betracht zieht. Was diese zwei ersten Reihen betrifft, so weist Mendelejeff darauf hin, daß die Unterschiede in den Eigenschaften zwischen den einzelnen Gliedern dieser und denen der darauf folgenden größer sei als sonst, und er vergleicht deshalb die Glieder dieser ersten Reihen mit den niedrigsten Gliedern homologer Verbindungen, bei denen ähnliches damals schon bekannt war — daher auch der Name typische Reihen.

Mendelejeff hat nun diese Reihe benutzt:

1. Zur Systematik der Elemente.

2. Zur Korrektion und Bestimmung des Atomgewichts ungenügend untersuchter Elemente.

3. Zur Bestimmung der Eigenschaften und Prognose bisher unbekannter Elemente.

Auf den zweiten und dritten Punkt will ich hier etwas näher eingehen.

Das Indium war im Jahre 1863 von Reich und Richter entdeckt worden. Sein Äquivalent — oder Verbindungsgewicht (s. ersten Vortrag) muß zu 37,8 angenommen werden, da mit dieser Menge von Indium sich 1 Atom d. h. 35,5 Teile Chlor verbinden. Dies kann aber nicht das Atomgewicht sein, da zwischen Chlor und Kalium keine Stelle frei ist. Ebensowenig kann aber die Formel des Chlorindiums $InCl_2$ sein, denn dann würde das Atomgewicht des Elements 75,6 und es würde zwischen Arsen

und Selen zu stehen kommen, wo auch keine Stelle frei ist. Nimmt man aber als Formel für Indiumchlorid $InCl_3$, dann wird das Atomgewicht des Indiums $3.37{,}8 = 113{,}4$, und dasselbe erhält seinen Platz zwischen Cadmium und Zinn und gehört in die Gruppe des Aluminiums. Diese Ansicht hat sich glänzend bestätigt, sowohl durch die Bestimmung der spezifischen Wärme dieses Elements, (s. ersten Vortrag) als auch durch die Herstellung des Indiumalauns, der ebenso zusammengesetzt ist, wie der gewöhnliche Alaun und nur statt Aluminium Indium enthält.

Einen ähnlichen Erfolg erzielte Mendelejeff bei Festsetzung des Atomgewichts von Uran, dessen Chlorid man damals $UrCl_2$ schrieb, indem man sein Atomgewicht zu 120 annahm. Da es nun aber unmöglich ist, zwischen $Sn = 118$ und $Sb = 122$ ein Element unterzubringen, da das erstere dem Silicium analog ist und das Antimon mit dem Phosphor in eine Gruppe gehört, so hat Mendelejeff das Atomgewicht des Urans verdoppelt und schrieb die Formel des Chlorids UCl_4. Auch dafür wurden sehr bald entscheidende Gründe beigebracht, sowohl durch Bestimmung der spezifischen Wärme des Urans wie durch Dampfdichtbestimmung des Chlorids, welche die Formel UCl_4 bestätigte.

Nicht aufgeklärt sind dagegen die Stellungen von Tellur und Jod im periodischen System. Das erstere, in die Gruppe des Schwefels gehörend, müßte zweifellos ein niedrigeres Atomgewicht haben als das Jod, das in der 7. Gruppe unter Chlor und Brom stehen mus. Aber auch die jetzt sehr sorgfältig ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen widersprechen dieser Annahme, denn man fand $Te = 126{,}6$ und $J = 126{,}01$.[1]) Eine andere Unstimmigkeit findet bei den Atomgewichten von Argon und Kalium statt.

1) Während des Drucks dieses Vortrags wurde das Atomgewicht des Tellurs von Marckwald von neuem bestimmt und zu 125,6 gefunden, in Übereinstimmung mit dem periodischen Gesetz.

Großartig sind die Erfolge zu nennen, deren sich Mendelejeff hinsichtlich des dritten Punktes, der Prognose neuer Elemente, zu erfreuen hatte. In der 4. und 5. Reihe finden sich drei Lücken, welche drei noch unbekannten, aber wahrscheinlich existierenden Elementen entsprechen sollten, die als Ekabor Eb = 44, Ekaaluminium Ea = 68 und Ekasilicium Es = 72 (Eka heißt 1 im Sanskrit) bezeichnet wurden. Auch die Eigenschaften dieser Elemente hat Mendelejeff vorhersagen können, indem er die Analogie mit den Elementen derselben Gruppe und die Stetigkeit in den Veränderungen der Eigenschaften innerhalb einer Horizontalreihe berücksichtigte. So sagte er u. a. von dem Ekaaluminium, daß es an der Luft beständig sein würde, einen niedrigen Schmelzpunkt habe und ein spezifisches Gewicht von 5,9, daß es das Wasser erst bei Glühtemperatur zersetzen, einen Alaun bilden werde und wahrscheinlich durch Spektralanalyse entdeckt würde. Lecocq de Boisbaudran, der im Jahre 1875 in Zinkblenden von Pierrefitte das Gallium auffand und zwar mit Hilfe der Spektralanalyse, hat in der Tat für dieses Element etwa die vorausgesagten Eigenschaften nachweisen können. Er fand den Schmelzpunkt bei 30°, das spezifische Gewicht 5,96, stellte den Galliumalaun her und zeigte, daß das Wasser bei 200° noch nicht durch dieses Element zerlegt wird.

Ähnliche Bestätigungen fanden die Prognosen des Ekabors und Ekasiliciums. Das erstere ward von Nilson 1879 in einigen seltenen Mineralien Norwegens aufgefunden und von ihm Scandium benannt, während Winkler 1885 in einem Freiberger Silbererz das Germanium entdeckte, das Mendelejeff sofort als das von ihm vorhergesehene Ekasilicium erkannte, mit dessen Eigenschaften es fast in allen Punkten übereinstimmte.

Es gibt wohl nur wenige Beispiele, daß sich wissenschaftliche Spekulationen so vollständig bewährt haben und durch später aufgefundene Tatsachen in so glänzender

Art bestätigt wurden. Man müßte gerade an die elektromagnetische Lichttheorie denken, die Faraday schon geahnt, die Maxwell ins Leben gerufen und die durch Boltzmann und namentlich durch Hertz als durchaus der Wirklichkeit entsprechend erwiesen wurde.

Das „periodische Gesetz", wie die Mendelejeff'sche Reihe jetzt genannt wird, ist nach den erwähnten Erfolgen zu einer der wichtigsten Grundlagen der allgemeinen anorganischen Chemie geworden und hat sich als solche auch durchaus bewährt. Neuerdings hat es sogar eine sehr schwere Prüfung glücklich bestanden. Ich meine die Frage, welche Stellung die seltenen Elemente der Luft in der periodischen Reihe einnehmen.

Bekanntlich hat Lord Raileigh gemeinschaftlich mit Ramsay das erste dieser sogenannten Edelgase, das Argon, aufgefunden, es folgte dann sehr bald die Entdeckung des Helium, des Neon, Krypton und Xenon. Die Molekulargewichte dieser Elemente, aus ihrer Gasdichte bestimmt, sind

$$He = 4$$
$$Ne = 29{,}9$$
$$A = 39{,}6$$
$$Kr = 81{,}2$$
$$Xe = 127$$

Zunächst war es durchaus unklar, wie dieselben in der periodischen Reihe unterzubringen seien. Diese Schwierigkeit ward erst gehoben, als man erkannte, daß alle diese Elemente einatomig, d. h. daß ihre Molekular- und Atomgewichte identisch seien und außerdem o wertig, d. h. daß sie gar keine Verbindungen zu bilden im Stande sind. Beachtet man ferner, daß sie ihren Atomgewichten nach gerade vor den Alkalimetallen stehen müßten, so gelingt es, auch sie in dem System unterzubringen, und man erhält folgende Anordnung, bei der die nach den neuesten Bestimmungen geltenden Atomgewichte benutzt sind.

Periodisches System der Elemente.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
							H 1			
Hc 4	Li 6.98	Bc 9.03	B 10.9	C 11.91	N 13.93	O 15.88	Fl 18.9			
Ne 19.9	Na 22.88	Mg 24.18	Al 26.9	Si 23.2	P 30.77	S 31.82	Cl 35.18			
A 39.6	K 38.85	Ca 39.7	Sc 43.8	Ti 47.7	Vd 50.8	Cr 51.7	Mn 54.6	Fe 55.5	Co 58.55	Ni 58.3
	Cu 63.1	Zn 64.9	Ga 69.5	Ge 72	As 74.4	Se 78.6	Br 79.36			
Kr 81.2	Rb 84.9	Sr 86.94	Y 88.3	Zr 89.9	Nb 93.3	Mo 95.3		Ru 100.9	Rh 102.2	Pd 105.7
	Ag 107.11	Cd 111.6	In 114.1	Sn 118.1	Sb 119.3	Te 125.6	J 126.01			
X 127	Cs 131.9	Ba 136.4	La 137.9	Ce 139.2						
			Yb 171.7		Ta 181.6	W 182.6		Os 189.6	Ir 191.5	Pt 193.3
	Au 195,7	Hg 198.5	Tl 202.6	Pb 205.35	Bi 206.9					
		Ra 223.3		Th 230.8		Ur 236.7				

Die Gruppenzahl ist entscheidend für die Wertigkeit, und zwar wächst die Zahl der von einem Element gebundenen Sauerstoffatome mit der Gruppenzahl, so daß man folgende Tabelle erhält.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li_2O	Be_2O_2	B_2O_3	C_2O_4	N_2O_5	—	—	—
Na_2O	Mg_2O_2	Al_2O_3	Si_2O_4	P_2O_5	S_2O_6	Cl_2O_7	—
K_2O	Ca_2O_2	Sc_2O_3	Ti_2O_4	V_2O_5	Cr_2O_6	Mn_2O_7	—
Cu_2O	Zn_2O_2	Ga_2O_3	Ge_2O_4	As_2O_5	Se_2O_6	Br_2O_7	—
Rb_2O	Sr_2O_2	Y_2O_3	Zr_2O_4	Nb_2O_5	Mo_2O_6	—	Ru_2O_8
Ag_2O	Cd_2O_2	In_2O_3	Sn_2O_4	Sb_2O_5	Te_2O_6	J_2O_7	—
Cs_2O	Ba_2O_2	La_2O_3	Ce_2O_4	Ta_2O_5	W_2O_6	—	Os_2O_8
Au_2O	Hg_2O_2	Tl_2O_3	Pb_2O_4	Bi_2O_5	U_2O_6	—	—

Anders bei den Wasserstoffverbindungen. Die Zahl der gebundenen Wasserstoffatome nimmt bis zur vierten Gruppe zu, um dann wieder abzunehmen. Man hat z. B.

LiH	(BeH_2?)	BH_3?	CH_4	NH_3	OH_2	FlH
NaH	—	—	SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
KH	CaH_2	—	—	—	—	—

Daß das periodische Gesetz der allgemeinen und anorganischen Chemie schon großen Nutzen gebracht hat und noch bringen wird, daß es sich als eine der wichtigsten Grundlagen der Chemie bewährt, ist zweifellos und darüber herrscht allgemeine Übereinstimmung; ob aber dieses Gesetz auf die Existenz einer Urmaterie hinweist oder nicht, darüber sind die Meinungen sehr geteilt.

Stereochemie.

Vortrag,

gehalten 1893 im wissenschaftlichen Verein zu Breslau.

Erscheint hier in wesentlich veränderter Form.

Meine Herren! Im Anschluß an einen vor einigen Jahren gehaltenen Vortrag (vergl. Vortrag 2) über die Konstitution der Materie, wollte ich heute ein damals nur ganz kurz skizziertes Kapitel, welches inzwischen eine ganz hervorragende Wichtigkeit erlangt hat, zum Gegenstand einer eingehenden Erörterung machen.

Damals habe ich versucht, die Verschiedenheit des Materiellen zu erklären, und wir haben gesehen, daß diese dadurch zu Stande kommt, daß die Materie erstens aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt und zweitens dieselben Elemente, aber in verschiedenen Quantitäten enthält. Daß hier Verschiedenes entstehen muß, ist a priori klar und bedarf keiner weiteren Begründung. Schwieriger ist schon der dritte Fall, der übrigens früher eingehend behandelt wurde. Er betrifft die Isomerie: die Tatsache, daß gleich zusammengesetzte Körper verschieden sein können. Wir erklären uns dies durch die sogenannten Strukturformeln, über die ich auf das verweise, was ich damals gesagt habe (s. zweiten Vortrag).

Trotz der zahllosen Isomerien, welche die Struktur- oder Valenztheorie vorhersieht und von welchen sich viele in der Natur finden und andere mit Hülfe synthetischer Methoden bekannt wurden, hat es sich doch gezeigt, daß diese Anschauungen noch immer ungenügend sind, um die Verschiedenheit gewisser Stoffe gleicher Zusammensetzung zu erklären. Man kannte nämlich schon zur Zeit der Aufstellung der Valenzlehre gewisse isomere Stoffe, die in

ihren chemischen Eigenschaften einander durchaus gleich waren, aber in ihrem physikalischen Verhalten, d. h. in bezug auf Schmelzpunkt, Kristallform und besonders hinsichtlich ihres Verhaltens gegen polarisiertes Licht Verschiedenheiten zeigten. Es galt dies von den verschiedenen Zuckerarten, Terpenen und Alkaloiden, ganz besonders aber sind diese Verhältnisse bei den Weinsäuren zwischen 1848 und 1860 von Pasteur studiert worden, und darauf muß ich hier näher eingehen.

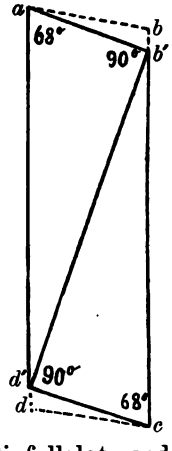
Man wußte schon seit Berzelius, daß der Weinstein, der sich aus dem Most bei der Gärung absetzt, das Kaliumsalz zweier Säuren enthält, die sich chemisch außerordentlich nahe stehen und dieselbe Zusammensetzung haben: der Weinsäure und der Traubensäure. Diese beiden Körper unterscheiden sich aber u. a. dadurch, daß die Lösungen des einen die Ebene des polarisierten Lichts drehen, die des anderen nicht.

Hier muß ich wohl den Gang meiner Auseinandersetzungen etwas unterbrechen, um Ihnen klar zu machen, was unter Polarisation des Lichtes zu verstehen ist. — Das Licht, das wir zumeist beobachten, verhält sich nach allen Richtungen gleich, allein sowohl durch Reflexion, wie beim Durchgang durch gewisse Kristalle verliert es diese Gleichartigkeit, und man nennt es dann polarisiert. Malus entdeckt 1808, daß Licht, wenn es unter einem gewissen Winkel (57°) von einem Spiegel reflektiert wird, so verändert ist, daß es an einem dem ersten parallelen Spiegel allerdings wieder reflektiert wird, daß aber ein dazu senkrechter Spiegel dunkel bleibt. Offenbar hat die erste Reflexion dem Licht die sehr merkwürdige Eigenschaft erteilt, sich räumlich ungleichartig zu verhalten, und solches Licht nennt man p o l a r i s i e r t. Unter Polarisationsebene versteht man die Reflexionsebene, d. h. die Ebene, die man durch den einfallenden Strahl und eine auf die Spiegelebene gezogene Normale legen kann. —

Aber nicht nur durch Reflexion kann man polarisiertes Licht erzeugen, auch die beiden Strahlen, die aus einem Kalkspatkristall wenigstens im allgemeinen austreten, wenn ein Lichtstrahl auf ihn fällt, sind polarisiert und zwar in zwei zueinander senkrechten Ebenen. Von diesen beiden Strahlen heißt der eine der ordentliche Strahl, weil er den gewöhnlichen Brechungsgesetzen folgt, der andere tut dies nicht und heißt deshalb außerordentlicher Strahl.

Man kann aus dem Kalkspatrhomboëder a b c d, das dreimal so lang als breit ist, ein Nicol'sches Prisma (Fig. 1) herstellen, indem man die Endflächen, deren Neigung gegen die Seitenkanten ursprünglich 71° beträgt, soweit abschleift, daß diese Winkel nur noch 68° sind. Dann durchschneidet man in der Richtung der Diagonalen b′ d′, bringt die Winkel a b′ d′ und c d′ b′ auf 90°, poliert die Schnittflächen und kittet die beiden Hälften wieder mit Kanadabalsam aneinander. In diesem Prisma geht der ordentliche Strahl durch totale Reflexion verloren, so daß man es nur noch mit einem Strahl zu tun hat. Die Polarisationsebene dieses Strahles ist senkrecht zum optischen Hauptschnitt, worunter man eine Ebene versteht, welche das Einfallslot und die optische Axe enthält. Unter letzterer versteht man diejenige Richtung, parallel welcher ein einfallender Lichtstrahl k e i n e Doppelbrechung und keine Polarisation erleidet.

Fig. 1.



Läßt man nun gewöhnliches Licht auf gekreuzte Nicols (d. h. auf solche, deren Hauptschnitte zueinander senkrecht stehen) fallen, so geht kein Licht hindurch. Dreht man aber das zweite Nicol (den Analysator) um eine senkrechte Axe, so erhellt sich das Gesichtsfeld, um bei Parallelstellung mit dem Polarisator (dem ersten

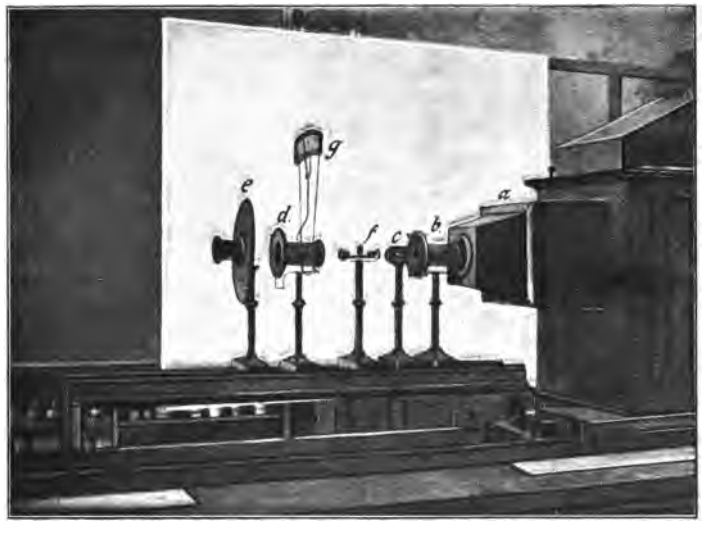
Nicol) dem Licht fast ungehinderten Durchgang zu gestatten.

Wird zwischen die gekreuzten Nicols eine Substanz gebracht, wie kristallisierter hemiëdrischer Quarz oder eine wässerige Lösung von Weinsäure, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen, so wird ganz aus demselben Grund wie oben das Gesichtsfeld aufgehellt, und man muß den Analysator um einen gewissen Winkel drehen, bis wieder Dunkelheit eintritt. Offenbar ist dieser Winkel gleich dem, um welchen die Substanz die Polarisationsebene gedreht hat. Doch ist ein solcher Apparat zur Bestimmung der Größe des Drehungswinkels nicht geeignet, weil er keine übereinstimmenden Resultate liefert. Das rührt daher, daß unser Auge verschiedene Grade von Dunkelheit nur ungenügend zu unterscheiden vermag. Dagegen kann man mit dem Apparate die Drehungsrichtung feststellen: muß man den Analysator nach rechts drehen, um wieder Dunkelheit zu erzielen, so nennt man die Substanz rechtsdrehend, im anderen Fall linksdrehend. Zweifel über die Drehungsrichtung können entstehen, wenn eine Substanz einen sehr hohen Drehungswinkel zeigt, dann muß man die Dicke der kristallinischen Platte verringern oder die betreffende Lösung verdünnen: es muß dann der Drehungswinkel kleiner werden, woraus sich mit Sicherheit die Drehungsrichtung ergibt.

Zur genauen Bestimmung des Drehungswinkels sind viele Apparate konstruiert worden, unter denen die Halbschattenapparate vielleicht die genauesten sind. Hier möchte ich Ihnen einen Demonstrationsapparat dieser Art zeigen, der gestattet, einem größeren Publikum solche Dinge anschaulich zu machen, während die feinen Apparate nur einem Beobachter Ablesungen ermöglichen. Auch muß bei diesen mit homogenem Licht (Licht einer Wellenlänge) gearbeitet werden (weil die Strahlen verschiedener Wellenlänge verschiedene Polarisationswinkel

liefern), während hier, um genügende Helligkeit zu erhalten, elektrisches Bogenlicht angewendet wird.

In untenstehender Figur ist a die Bogenlampe, deren Licht durch eine an dem Kasten vorn angebrachte Linse parallel gemacht wird und dann auf das Nicol'sche Prisma b fällt, das als Polarisator dient. c enthält auch ein Nicol'sches Prisma, das aber nur die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckt. Die Hauptschnitte dieser beiden Prismen sind nun nicht parallel, sondern in einem kleinen



Winkel α zueinander geneigt. d ist der Analysator, der mit einer einfachen Vorrichtung zur Ablesung versehen ist, e ist eine Konvexlinse, durch welche das aus d austretende Licht auf einen Schirm geworfen wird, der im Brennpunkt der Linse steht.

Der Analysator kann nun nicht so gedreht werden, daß er alles Licht auslöscht. Entweder sein Hauptschnitt steht senkrecht zu dem Hauptschnitt des Polarisators, dann ist die eine Hälfte des Gesichtsfeldes dunkel, die

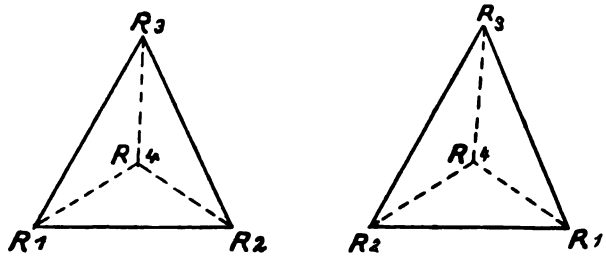
andere ziemlich hell. Dreht man aber den Polarisator um den Winkel α, dann ist die letztere Hälfte dunkel, die erstere aber verhältnismäßig hell. Bei einer Mittelstellung des Analysators gelingt es aber, beide Hälften von geringer, aber gleicher Helligkeit zu erhalten, und diese Stellung läßt sich sehr genau finden, da unser Auge für Helligkeitsdifferenzen sehr empfindlich ist. Dies ist die Nullstellung des Analysators. Bringt man nun eine optisch aktive Lösung f zwischen c und d, so werden sich die Gesichtsfelderhälften in bezug auf Helligkeit unterscheiden, meist aber auch hinsichtlich der Farbe (letzteres aus dem oben angeführten Grunde). Man muß nun den Analysator so lange drehen, bis die beiden Felder möglichst gleich hell sind, und liest den Drehungswinkel direkt an der Skala g ab. Offenbar ist dieser Winkel gleich dem Drehungswinkel der Lösung.

Kehren wir jetzt zu unserem eigentlichen Thema, zu den die Polarisationsebene des Lichtes drehenden oder, wie man zu sagen pflegt, optisch aktiveu Substanzen zurück, so müssen wir unterscheiden zwischen solchen, welche nur im kristallisierten Zustand diese Eigenschaft besitzen, dieselbe aber verlieren, sobald der Körper geschmolzen oder gelöst wird, und solchen Verbindungen, welche im flüssigen Zustand (also geschmolzen oder gelöst) diese Eigenschaft zeigen. Die ersteren verdanken offenbar ihre Aktivität der kristallinischen Struktur, die Ursache ist also eine kristallographisch-physikalische, mit der wir uns hier nicht weiter beschäftigen wollen, während die Körper zweiter Art ihr Drehungsvermögen dem kleinsten Teilchen, der Molekel, verdanken, und von der Anordnung, besser von der Bindungsweise der Atome in derselben herrühren, so daß die Erscheinung zweifellos in das Gebiet der Chemie gehört.

Da ist nun sehr bemerkenswert, daß alle diese im flüssigen Zustand aktiven Körper Kohlenstoff enthalten

also zu den organischen Verbindungen gehören. Den Grund für diese optische Aktivität müssen wir demnach in der Natur des Kohlenstoffes suchen,[1]) und da nicht alle organischen Körper Drehungsvermögen besitzen, so müssen es ganz besondere Verhältnisse in der Bindungsweise des Kohlenstoffes sein, welche diese Aktivität veranlassen.

Dieser Gedankengang führte zwei Forscher, van't Hoff und Le Bel dazu, die optisch aktiven Körper näher auf ihre Konstitution zu untersuchen, und so sprachen sie fast gleichzeitig den Gedanken aus, daß alle diese Verbindungen mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, d. h. ein Kohlenstoffatom, das mit seinen vier Valenzen an vier verschiedene Atome oder Atom-



gruppen gebunden ist. Dieser Satz findet in der Erfahrung direkte Bestätigung und läßt sich geometrisch leicht verständlich machen.

Denkt man sich das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt eines regulären Tetraëders und seine vier Valenzen (s. zweiten Vortrag) nach den vier Ecken desselben gerichtet und an denselben mit vier verschiedenen Gruppen R_1 R_2 R_3 R_4 gebunden, so lassen sich ohne weiteres zwei verschiedene Anordnungen herstellen, die nicht miteinander zur Deckung

---

[1]) Auf optisch aktive Körper, die diese Eigenschaft dem Stickstoff, Zinn, Silicium oder Schwefel verdanken, soll hier nicht eingegangen werden.

gebracht werden können, die beide keine Symmetrieebene besitzen und daher asymmetrisch genannt werden können. Sind dagegen zwei von den vier Gruppen gleich, so verschwindet die Asymmetrie, und die beiden Tetraëder sind einander kongruent.

Wenn nun auch, wie schon oben bemerkt, der Satz, wonach jeder in flüssigem Zustand aktive Körper mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, durchaus mit der Erfahrung übereinstimmt, so läßt sich derselbe nicht umkehren, denn es gibt viele Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff, die auf das polarisierte Licht nicht einwirken. Die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff würde daran gescheitert sein, wenn sie sich nicht auf Untersuchungen hätte stützen können, die fast dreißig Jahre vorher ausgeführt worden waren und die eine vollständige Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch lieferten. Ich meine die Versuche Pasteur's aus den Jahren 1848 bis 1860, auf die ich hier näher eingehen muß.

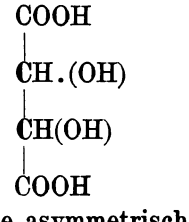
Pasteur hatte bei der Untersuchung der Weinsäure und ihrer Salze gefunden, daß alle diese Körper hemiëdrisch sind und das polarisierte Licht ablenken. Nun aber hatte Mitscherlich etwa zehn Jahre früher behauptet, daß traubensaures und weinsaures Natronammoniak in vollständig gleichen Formen (ohne Hemiëdrie) kristallisieren, daß aber das letztere optisch aktiv, das erstere absolut inaktiv sei. Dies erschien Pasteur sehr unwahrscheinlich, weshalb er die Versuche Mitscherlich's wiederholte. Dabei kam er zu sehr überraschenden Resultaten.

Er fand nämlich bei der Kristallisation des traubensauren Natronammoniaks zwei Salze, die in sehr ähnlichen, aber nicht gleichen Formen kristallisierten. Beide Salze zeigten Hemiëdrie, aber die hemiëdrischen Flächen waren bald rechts, bald links, wenn man den Kristall stets in derselben Weise aufstellte, so daß die Kristalle nicht zur

Deckung zu bringende Spiegelbilder voneinander waren.[1]) Pasteur trennte diese beiden Kristallsorten voneinander und zeigte, daß die einen, wie die Salze der bekannten Weinsäure nach rechts, die andern aber ebensoviel nach links drehten. Aus den Salzen gewann er dann die Säuren, die in jeder Beziehung einander gleich waren, die aber nicht kongruente Hemiëdrie zeigten und von denen die eine das polarisierte Licht ebensoviel nach links, wie die andere nach rechts drehte. Die letztere war eben die bekannte, in den Trauben sich findende, Weinsäure, während die erstere eine neue, von Pasteur Linksweinsäure benannte Säure war. Durch Vermischen konzentrierter Lösungen beider Säuren entstand die schon von Berzelius entdeckte optisch inaktive Traubensäure.

Durch diese Versuche war also der Nachweis geführt, daß es optisch inaktive Verbindungen gibt, die unter gewissen Verhältnissen in zwei das Licht gleich viel und entgegengesetzt drehende isomere Verbindungen zerfallen, aus denen sie dann wieder durch Zusammenbringen unter richtigen Verhältnissen entstehen.

Derartige Verbindungen nennt man nach dem Vorbilde der Traubensäure (acidum racemicum) Racemkörper.



Dieselben enthalten alle asymmetrischen Kohlenstoff. Die Traubensäure enthält deren zwei (s. vorstehende Formel,

[1]) Unter Hemiëdrie versteht man die in der Kristallographie sehr häufig beobachtete Erscheinung, daß von einer zusammengehörigen Form, z. B. den acht Flächen des regulären Oktaëders, die Hälfte der Flächen verschwinden kann, so daß nur noch die andere Hälfte, also vier Flächen zurückbleiben. So entsteht das reguläre Tetraëder.

bei der diese fett gedruckt sind), und Pasteur hat durch die beschriebenen Versuche die erste Spaltung eines solchen Racemkörpers in seine aktiven Komponenten ausgeführt.

Diese Methode der Spaltung ist übrigens seit jener Zeit nur sehr selten ausgeführt worden (z. B. bei den zwei Asparaginen, bei den milchsauren Zinkammoniumsalzen usw.), da das Auslesen von Kristallen mit nicht kongruenter Hemiëdrie mit großen Schwierigkeiten verknüpft, oft sogar unmöglich ist.

Glücklicherweise hat Pasteur noch zwei andere Spaltmethoden gefunden, von denen die in erster Linie zu erwähnende die praktisch zugänglichste ist und seitdem außerordentlich häufig benutzt wurde.

In jener Zeit hat sich nämlich Pasteur mit der Untersuchung der Chinabasen beschäftigt und hat dabei gefunden, daß, während, wie schon oben erwähnt, die Rechts- und Linksweinsäure (die als d (dextro) und l (laevo) Weinsäure bezeichnet werden), sich im allgemeinen ganz gleich verhalten, sie gegen derartige Basen und überhaupt gegen Körper, die selbst optisches Drehungsvermögen besitzen, Verschiedenheiten zeigen, und daß namentlich die Salze dieser beiden Säuren mit einer und derselben optisch aktiven Base verschiedene Eigenschaften besitzen. So kam er darauf, die Traubensäure mit Hilfe von Chinicin, Cinchonicin und Cinchonin zu spalten, was auch tatsächlich gelang, indem im ersten Fall zuerst d-weinsaures Salz, in den zwei letzten l-weinsaures Salz auskristallisiert, während je das andere Salz löslicher ist und in der Mutterlauge bleibt.

Die dritte Spaltmethode schließlich hat Pasteur im Jahre 1860, als er sich mit den Gärungserscheinungen beschäftigte, gefunden. Er zeigte nämlich damals, daß durch Hefe das traubensaure Ammoniak in Gärung versetzt wird und daß dabei die Flüssigkeit, die anfangs ganz inaktiv ist, deutlich linksdrehend wird. Schließlich

gelingt es, aus der Flüssigkeit l-Weinsäure zu isolieren.

Viele Versuche sind seither gemacht worden, diesen Spaltmethoden andere anzureihen. Es sind auch diese Versuche nicht ganz erfolglos geblieben, doch ist eine Methode von allgemeiner Anwendbarkeit nicht gefunden worden.

Die Spaltmethoden bedürfen aber einer weiteren Besprechung. Sie sind zunächst ganz rätselhaft, namentlich dadurch, daß der Grund für das Zerfallen der Traubensäure resp. ihrer Salze in deren aktive Komponenten vollständig dunkel bleibt: die Traubensäure muß nach allen ihren Eigenschaften als ein chemisches Individuum, als eine einheitliche chemische Verbindung betrachtet werden, und man versteht nicht, warum das Natron-Ammoniaksalz dieser Säure nicht als solches auskristallisiert, sondern in d- und l-weinsaures Salz zerfällt, während doch viele andere traubensaure Salze bekannt sind und große Beständigkeit zeigen. Man versteht weiter nicht, warum nach Zusatz von Cinchonin die Traubensäure zerfällt, während doch das traubensaure Strychnin als solches auskrystallisiert. Dagegen erscheint die Zerlegung durch Hefe nicht unbegreiflich, indem man annehmen kann, daß die Hefe (oder besser gewisse Fermente, die in der Hefe enthalten sind), die Traubensäure spaltet und den einen Bestandteil (d-Weinsäure) zerstört.

Was die Erklärung für die ersten zwei Spaltmethoden betrifft, so wurde diese durch die Beobachtung angebahnt, daß je nach der Temperatur aus traubensaurem Natron-Ammoniak entweder dieses Salz selbst, und zwar geschieht dies über 28 Grad, oder bei niederen Temperaturen, das Gemenge von d- und l-weinsaurem Natron-Ammoniak auskristallisiert. Auch bei anderen traubensauren Salzen konnte ein ähnlicher Einfluß der Temperatur konstatiert werden. Und dann wies van't Hoff nach, daß es sehr

viele Verbindungen, namentlich Doppelsalze gibt, deren Existenz durch bestimmte Temperaturgrenzen bedingt ist, so daß sie bei einer bestimmten Temperatur, Umwandlungspunkt genannt, entstehen resp. sich spalten. Gerade wie der Schmelzpunkt in physikalischem Sinne zwei Aggregatzustände voneinander scheidet, den festen und den flüssigen Zustand, so scheidet die Umwandlungstemperatur zwei chemisch differente Zustände: die Verbindung und die Zerfallprodukte. So ist nur über 28 Grad das traubensaure Natron-Ammoniak beständig, unter dieser Temperatur aber in seine Komponenten zerfallen. van't Hoff hat sich dann durch Ausarbeitung von Methoden zur Ermittelung solcher Umwandlungspunkte ein großes Verdienst erworben, und man darf behaupten, daß wohl alle Racemkörper eine Umwandlungstemperatur (oder auch Übergangspunkt) besitzen, wenn wir auch durchaus nicht immer imstande sind, denselben zu bestimmen. So ist es noch nicht gelungen, die Traubensäure selbst in ihre Komponenten zu zerlegen, während man andererseits die Racemform der beiden Asparagine nicht kennt, da diese letzteren stets nebeneinander auskristallisieren.

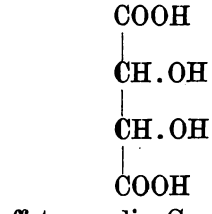
Was die zweite Spaltmethode betrifft, so hat der Vortragende gezeigt, daß auch hier die Spaltung aus ähnlichen Ursachen erfolgt wie bei der ersten Methode. Setzt man nämlich zu einem Racemkörper (z. B. zu einer racemischen Säure (Traubensäure) eine optisch aktive Substanz (z. B. ein Alkaloid), so kann der Racemkörper mit der optisch aktiven Substanz eine Verbindung eingehen, z. B. traubensaures Strychnin entstehen. Eine solche Verbindung wird partiell-racemisch genannt, weil nur der eine Teil derselben racemisch, der andere optisch aktiv ist. Ich habe dann nachweisen können, daß diese partiell-racemischen Körper auch Umwandlungstemperaturen besitzen, wie die Racemkörper, d. h. daß sie sich auch bei bestimmten Temperaturen bilden resp. zerlegen, also jenseits dieser

Temperaturen nicht mehr existieren. Sie sind dann in ihre Komponenten zerfallen, diese oder vielmehr ihre Moleküle sind aber nicht mehr Spiegelbilder voneinander, wie dies bei den Komponenten der eigentlichen Racemkörper, also bei d- und l-Weinsäure der Fall ist, welche in allen ihren Eigenschaften mit Ausnahme der Lage der hemiëdrischen Flächen und der Drehungsrichtung, gleich sind, sondern ihre Molekeln sind nur teilweise Spiegelbilder, der andere Teil ist asymmetrisch, weil optisch aktiv, deckt sich also nicht mit seinem Spiegelbild und ist in beiden Komponenten identisch. So erklärt es sich, daß diese Spaltprodukte durchaus nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen (wie es bei Molekeln, die als vollkommene Spiegelbilder anzusehen sind, der Fall ist) daß sie wenigstens im allgemeinen verschiedene Löslichkeit, verschiedene Kristallform usw. besitzen. Daher können sie sehr leicht voneinander getrennt werden, wodurch diese Methode in ihrer Ausführung überaus einfach ist und deshalb die wichtigste Spaltmethode genannt werden muß.

Diese verschiedenen Spaltmethoden, namentlich die letzte, haben gestattet eine sehr große Zahl von Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen, wodurch jener Widerspruch, von dem oben die Rede war, hinweggeräumt wurde.

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs hat vor Pasteur's Auffassung, daß die in optisch wirksamen Formen vorkommenden Verbindungen als aus asymmetrischen Molekülen bestehend angenommen werden müssen, den großen Vorteil, daß man die Zahl der möglichen aktiven Formen jeweils bestimmen kann aus der Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome, und zwar kann man leicht zeigen, daß, wenn man die Racemkörper nicht hinzuzählt, die Zahl der optisch aktiven Formen einer Verbindung mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen

gleich ist 2^n. Eine Modifikation erleidet diese Zahl bei Molekülen, die aus zwei symmetrischen Hälften bestehen, oder bei denen die asymmetrischen Kohlenstoffatome paarweise dieselbe Art von Gruppen binden, oder bei denen sie paarweise gleich sind. Ich erinnere dabei an die schon oben gegebene Weinsäureformel, bei der beide asymmetrische Kohlenstoffatome die Gruppen H, OH und COOH binden. Für solche Verbindungen ist die Zahl der möglichen aktiven Verbindungen $Z = \frac{2^n + 2^{\frac{n}{2}}}{2}$. Bei der Weinsäure, bei der n, die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome 2 beträgt, müssen daher drei optisch aktive Formen existieren. Bisher haben wir nur von zweien, der d- und l-Weinsäure gesprochen. Die dritte Form ist auch von Pasteur entdeckt worden. Es ist die Mesoweinsäure, die beim Erhitzen der d-Weinsäure mit etwas Wasser auf 170 Grad entsteht. Sie ist allerdings optisch inaktiv, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften sehr wesentlich von der Traubensäure und kann nicht wie diese in die aktiven Komponenten gespalten werden. Sie muß aufgefaßt werden als eine Verbindung, bei der die eine Hälfte des Moleküls ebensoviel nach links wie die andere nach rechts dreht, und solche Mesoverbindungen, die obgleich inaktiv, doch zu den aktiven Formen gezählt werden, können nur bei Verbindungen mit paarweise gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorkommen.



Ich darf hier noch auf ein anderes hierher gehöriges Beispiel eingehen: auf die Zuckersäuren, deren Formel die folgende ist:

COOH
CH.OH
CH.OH
CH.OH
CH.OH
COOH.

Hier haben wir vier asymmetrische Kohlenstoffatome, von denen immer je zwei gleiche Gruppen binden, nämlich das eine Paar H, OH, CO_2H_1 das andere H, OH und $CHOHCO_2H$.

Da $n = 4$, so ist $Z = \frac{20}{2} = 10$. Und wirklich kennt man, Dank den Untersuchungen von E. Fischer, gerade zehn Zuckersäuren.

Dies ist zweifellos eine glänzende Bestätigung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs.

Die
Aggregatzustände und ihr Zusammenhang.

Vortrag,

gehalten im wissenschaftlichen Kränzchen zu Kiel.

Zum Druck wesentlich erweitert.

Die Tatsache, daß ein und derselbe Körper in ganz verschiedenen Zuständen, den sog. Aggregatzuständen existieren kann, erscheint Ihnen vielleicht zunächst sehr neu, und doch haben Sie alle schon häufig Gelegenheit gehabt, sich von der Richtigkeit dieser Tatsache zu überzeugen. Jeden Winter bedeckt sich der kleine Kiel mit einer Eisschicht, und häufig schon hatten wir Gelegenheit, die Kieler Bucht in Schlitten, mit Pferden bespannt zu überschreiten oder wenigstens die kräftigende Kunst des Schlittschuhlaufens auch dort zu üben. Andererseits aber wissen Sie alle, wie leicht durch Erhitzen das Wasser sich in Dampf verwandelt. Jeden Abend, wenn wir traulich um den Teetisch versammelt sind, führen wir diesen Versuch aus und erwarten mit Spannung das singende Geräusch, welches durch das Entweichen von Luft hervorgerufen wird und später in ein Brodeln übergeht, wenn Dampfblasen gebildet werden. Sie alle aber kennen die hervorragende Bedeutung des Dampfes, seine Ausnutzung zu Kraftmaschinen, welche wir dem genialen James Watt verdanken. Nun, Eis, Wasser und Dampf sind nur drei Zustände eines und desselben Körpers, des Wassers. Es sind Repräsentanten der drei verschiedenen, überhaupt möglichen Zustandsformen, in denen ein Stoff auftreten kann: des festen, des flüssigen und des gasförmigen Zustandes. Wir können, ebenso wie Wasser, auch sehr viele andere Stoffe ohne Anwendung besonderer Hilfsmittel in ihren verschiedenen Aggregatzuständen beobachten, wie ich es hier bei Schwefel und Phosphor Ihnen zeigen will. Mit beiden Elementen sind Sie, wie ich voraussetzen darf,

bekannt. Es sind beides feste Körper, welche unter dem Einfluß der Wärme zunächst flüssig und dann gasförmig werden. Der feste Schwefel ist gelb, der flüssige und vergaste Schwefel ist braun. Den Versuch beim Phosphor betr., habe ich noch zu bemerken, daß hier einige Vorsicht notwendig ist, da beim Erhitzen an der Luft dieser zu brennen beginnt und deshalb die benutzte Retorte mit Kohlensäure gefüllt werden muß. Wohl werden Sie ein Aufleuchten beim Beginn der Erhitzung gesehen haben. Dieses aber verlischt schnell, da der vorhandene Sauerstoff rasch aufgezehrt ist und einer weiteren Berührung mit Luft durch die vorgelegte Schicht Wasser vorgebeugt wird. In dieses Wasser destilliert der Phosphor, dessen farbloser Dampf sich alsbald durch Abkühlung in gelbe Tropfen verwandelt, die im Wasser wieder die feste Form annehmen. Ebenso gelingt es durch Abkühlung, wovon wir uns heute noch überzeugen werden, das flüssige Quecksilber in ein festes Metall zu verwandeln, und anderseits wird dasselbe durch Erhitzen in einen Dampf übergeführt. Schon diese wenigen Erfahrungen genügen zu einem allgemein richtigen Schluß: daß es wesentlich der Einfluß der Wärme ist, welcher den Übergang vom festen in den flüssigen und von diesem in den gasförmigen Zustand vermittelt. Wir wollen deshalb, diesen bereits gewonnenen Erfahrungen folgend, unserem Thema dadurch näher treten, daß wir die Veränderungen der Körper, welche sie durch Wärmezufuhr erfahren, genauer studieren.

Es sind namentlich zwei Erscheinungen, die hierbei im allgemeinen beobachtet werden: eine Temperaturerhöhung und eine Volumvergrößerung oder Ausdehnung. Beide lassen sich leicht konstatieren. Hier haben wir zunächst etwas Eis, das vorher, um seine Temperatur zu erniedrigen, mit Salz gemengt wurde, so daß es jetzt eine Temperatur von -20^{0} zeigt. Ich bringe dies Gemenge in einen Trichter mit doppelten Wänden und erwärme es

durch warmes Wasser. Sofort steigt die Temperatur. Dasselbe gilt von Flüssigkeiten.

Ebenso einfach läßt sich die Ausdehnung der Körper durch Wärmezufuhr anschaulich machen. Hier haben Sie eine Kugel, deren Größe so gewählt ist, daß sie gerade durch den darunter befindlichen Ring hindurchgleitet. Erhitzen wir aber die Kugel durch eine Gaslampe, so nimmt ihr Durchmesser zu, und sie wird jetzt auf dem Ringe festgehalten, bis sie durch Abkühlung ihr ursprüngliches Volum wiedererreicht hat und nun plötzlich wieder, wie vorher, durch den Ring fällt. Ich habe hier weiter einige Kugeln aus dünnem Glas, die fast vollständig von Flüssigkeit erfüllt sind. Werfe ich dieselben in heißes Wasser, so nehmen sie dessen Temperatur an. Die Flüssigkeit dehnt sich dabei stark aus und sprengt, weil ihr innerhalb der Kugel dazu kein Raum bleibt, ihre Hülle mit lebhaftem Geräusch. Die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme ist für uns von großer Wichtigkeit. Sie liefert uns ein Mittel, die Temperatur zu bestimmen: in unseren Thermometern beobachten wir das Volum einer Quecksilber- oder einer Weingeistsäule. Jede Vergrößerung derselben gibt ein Steigen, jede Verkleinerung ein Sinken der Temperatur an, und da nachweislich wenigstens innerhalb gewisser Grenzen die Volumvergrößerung in demselben Verhältnis wie die Wärmeaufnahme geschieht, so entsprechen gleiche Strecken, um welche das Quecksilber resp. der Weingeist in der Röhre steigt, einer gleichen Temperaturzunahme. Wir können daher durch Anbringung eines einfachen Maßstabes an solchen Röhren direkt die Temperaturen ablesen.

Aber nicht immer bewirkt Wärmezufuhr Temperaturzunahme und Ausdehnung, und gerade diesen Ausnahmefällen müssen wir unsere Aufmerksamkeit vorzüglich zuwenden.

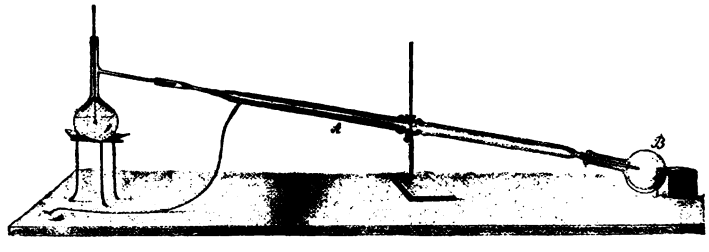
Hier habe ich Eis, welches, da es schon einige Zeit

in diesem Zimmer steht, eine Temperatur von 0° besitzt und im Schmelzen begriffen ist. Bringe ich nun dieses wieder wie vorhin in einen Trichter mit doppelten Wänden, der mit warmem Wasser gefüllt ist, so bleibt, trotzdem auch jetzt Wärme von dem Wasser an das Eis abgegeben wird, das Thermometer auf 0° stehen, das Eis ändert seine Temperatur nicht. Dagegen beobachten wir ein anderes Phänomen: das Eis schmilzt, fortwährend sehen Sie Wasser hier abtropfen und die Bildung des Wassers ist auch in der Tat der Vorgang, welcher der sonst beobachteten Erscheinung der Temperaturerhöhung äquivalent ist: die Wärme, die wir dem Eis zuführen, wird zur Umwandlung von Eis in Wasser verbraucht. Wir stehen vor einer Tatsache von ganz allgemeiner Bedeutung. Jeweils ist die Temperatur des Schmelzens eines einheitlichen festen Körpers ein ganz bestimmter Temperaturpunkt, den wir den Schmelzpunkt desselben nennen. Trotz Zuführung von Wärme ändert sich die Temperatur des Körpers während des Schmelzens nicht. Ich zeige Ihnen dies noch an einem zweiten Körper, dem Naphthalin, welches genau bei 80° schmilzt. Hier erhitze ich das mit Naphthalin gefüllte Gefäß direkt mit einer Lampe, es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß dem Naphthalin fortwährend Wärme zugeführt wird, und doch bleibt das Thermometer konstant. Die zugeführte Wärme verschwindet daher für das Thermometer. Man nennt sie deshalb versteckte oder latente Wärme, aber verloren geht diese Wärme nicht, wie denn überhaupt niemals und in keiner Weise Wärme verloren gehen kann. Diese Wärme leistet eine Arbeit, ähnlich wie der Dampf in unseren Dampfmaschinen. Hier ist es sog. äußere Arbeit, bestehend in der Bewegung irgend welcher Arbeitsmaschinen oder dergl., dort aber sog. innere Arbeit, welche vollbracht werden muß, um die Teilchen aus der Anordnung, wie sie sich im festen Zustand finden, in eine neue zu verwandeln, welche dem flüssigen Zustand

entspricht. Daß hierzu wirklich eine Arbeitsleistung notwendig ist, können wir rein deduktiv schon aus der Beobachtung des konstanten Schmelzpunktes ableiten, wenn wir das allgemein geltende Gesetz von der Erhaltung der Kraft zu Grunde legen. Wenn nämlich, wie jenes Gesetz aussagt, keine Form von Kraft oder, wie wir uns besser ausdrücken, keine Energie verloren gehen kann, sondern alle derartigen Erscheinungen nur in der Umwandlung von einer Form der Energie in eine andere bestehen, so muß auch die während des Schmelzens zugeführte Wärme, da sie nicht zur Erhöhung der Temperatur benutzt wird, in anderer Weise Verwendung finden, und eine solche kann, bei den einfachen Bedingungen jener Versuche, nur in der bereits ausgesprochenen Art, eben in der Verwandlung des festen in den flüssigen Zustand gefunden werden. Aber viel klarer als eine solche allgemeine Deduktion wird Ihnen diese Auffassung durch einen besonderen Versuch werden, durch welchen ich Ihnen die Wirkung dieser latenten Schmelzwärme direkt zur Anschauung bringe. Wenn nämlich die gewonnene Ansicht richtig, und in der Tat Wärme zum Schmelzen der Körper nötig ist, so muß diese Wärme beim Erstarren, d. h. beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand wieder erscheinen und dann thermometrische Wirkungen hervorbringen. Nun habe ich hier einen Körper, das Toluidin, der vielleicht nur wenigen von Ihnen bekannt ist, aber ebenso wie das Anilin in großen Mengen aus dem Steinkohlenteer hergestellt und zur Farbenindustrie verwendet wird. Dieses Toluidin ist sonst bei gewöhnlicher Temperatur fest; ich habe es aber durch Erwärmen geschmolzen und dann durch vorsichtige Abkühlung im flüssigen Zustand erhalten. Man nennt einen solchen Körper überschmolzen, weil er über die Temperatur hinaus, bei der er unter normalen Verhältnissen geschmolzen sein kann, seinen flüssigen Zustand bewahrt hat. Ein solch überschmolzener Körper befindet sich in einem labilen

Gleichgewichtszustand und geht bisweilen momentan in die ihm eigentlich zukommende feste Form über; namentlich geschieht dies, wenn man ihn mit einem Körnchen seiner eigenen festen Form zusammenbringt. Werfe ich also ein Stückchen festen Toluidins in dies Gefäß, so werden Sie die ganze Masse der Flüssigkeit erstarren sehen, gleichzeitig aber wird auch das Thermometer, das nun auf 20° steht, um einige Grade steigen, weil die Schmelzwärme des Toluidins wieder abgegeben wird.

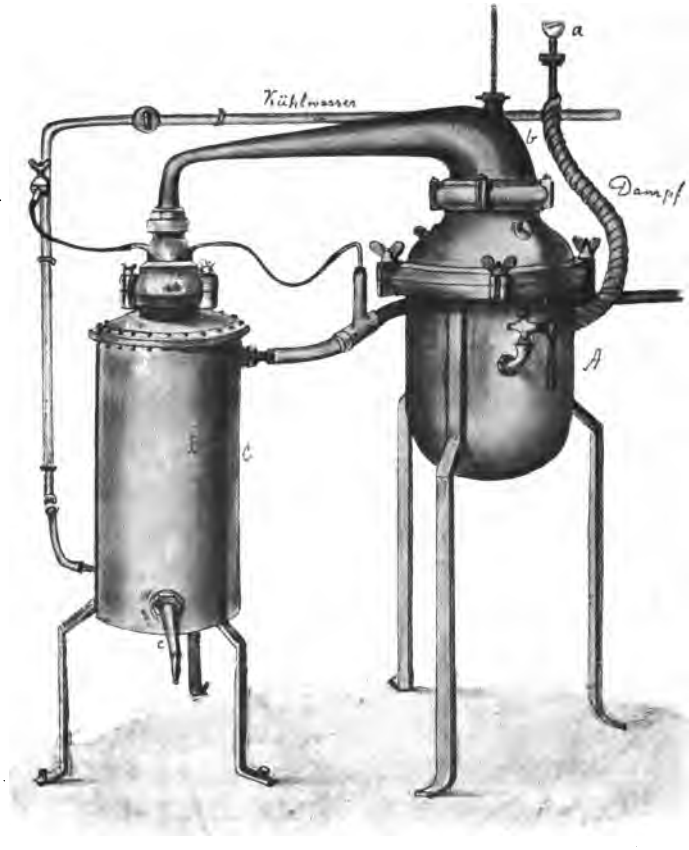
Ganz ähnliche Erfahrungen, wie wir soeben bei der Betrachtung des Übergangs aus dem festen in den flüssigen Zustand gemacht haben, liefern uns die Beobachtungen



bei der Umwandlung der Flüssigkeiten in Dämpfe. Auch bei der Erwärmung der Flüssigkeiten findet nicht immer ein Steigen der Temperatur statt, auch hier kommen wir schließlich zu einem Punkt, bei welchem trotz Wärmezufuhr eine Temperaturerhöhung nicht mehr eintritt, indem dann die Umwandlung in den Dampfzustand vor sich geht, und die zugeführte Wärme die Arbeit leistet, welche dieser Übergang erfordert. Dieser Temperaturpunkt heißt Siedepunkt und ist für jeden Körper ein fast ebenso konstanter wie der Schmelzpunkt. Ich zeige Ihnen dies an einem sog. Destillationsapparat, in welchem das Wasser nicht nur durch Erwärmen in Dampf verwandelt, sondern auch dieser wieder durch Abkühlung zu Wasser wird. Das Wasser befindet sich in einem Kolben und wird direkt

durch eine Flamme erhitzt, nichtsdestoweniger sehen Sie das in dem Wasser befindliche Thermometer genau 100° zeigen und dabei beharren. Dagegen beobachten Sie die Entwickelung von Dampfblasen, das Wasser siedet, und der Dampf gelangt durch eine seitlich angebrachte Röhre in den sog. Kühler A. In diesem ist das den Dampf zuführende Destillationsrohr von einem weiteren Rohr umgeben, durch welches kaltes Wasser aus der Wasserleitung dem Dampf entgegenströmt, so daß dieser abgekühlt und dadurch wieder in Wasser verwandelt wird, welches in die Vorlage B abtropft. Bei diesem Vorgang wird die Wärme, die wir aufwenden, um das Wasser in Dampf zu verwandeln, in dem Kühler von dem Dampf an das Kühlwasser abgegeben, und wir können ebenso von latenter Siedewärme sprechen, wie vorhin von latenter Schmelzwärme. Auch hier verlangt die Verwandlung von Flüssigkeit in Dampf eine Arbeitsleistung, welche die Wärme vollbringt. Genau dieselbe Wärmemenge tritt auf, wenn der Dampf derselben Temperatur sich zu Wasser verdichtet. Diese Wärme ist sogar in diesem Fall sehr beträchtlich, sie ist mehr als fünfmal so groß als diejenige, welche nötig ist, um dasselbe Gewicht Wasser von 0° auf 100° zu erhitzen. Dadurch erklärt sich die praktische Verwendung des Dampfes zum Heizen, welche ich Ihnen durch einen Versuch zur Anschauung bringen will. Ich habe hier einen Destillationsapparat, dem früheren ähnlich, aufgestellt, nur ist jetzt die zu destillierende Flüssigkeit in einem Gefäß enthalten, das nicht aus Glas, sondern aus Metall, aus Kupfer, gefertigt ist und doppelte Wände hat. Das innere Gefäß, mit einem Helm versehen, die eigentliche Destillationsblase, enthält unreinen Alkohol, sog. Spiritus. Der diese umhüllende Mantel dient zur Aufnahme von Wasserdampf, welcher hier als Wärmequelle benutzt wird. Öffne ich das Ventil a und lasse Dampf in diesen Mantel einströmen, so verdichtet sich derselbe, und die hierbei abgegebene Wärme nimmt der

Alkohol auf, der so sehr rasch bis zu seinem Siedepunkt erhitzt wird und dann in den Cylinder B überdestilliert, der in einem zweiten Cylinder C steckt. Das zwischen beiden



zirkulierende Kühlwasser verdichtet den Alkohol sehr vollständig, der dann aus c in ein geeignetes Gefäß fließt.

Das Gebiet, das wir uns hier aneignen wollen, haben wir, wie es die Vorsicht gebeut, vorläufig durchstreift und

haben die Grenzen desselben gesehen und abgesteckt. Doch sind wir noch weit entfernt, die einzelnen Teile genau durchforscht und erkannt zu haben. Kehren wir zu unserem Ausgangspunkt zurück, so werden wir jetzt, wo wir das Ganze überblicken können, auch die Fähigkeit haben, in die verschiedenen Teile genauer einzudringen.

Ich ging davon aus, daß mit der Wärmezufuhr im allgemeinen eine Temperaturerhöhung und eine Volumvergrößerung, eine Ausdehnung, verbunden sei. Wir haben nun erfahren, daß bei allen Körpern während des Schmelzens und während des Siedens eine Ausnahme davon insofern eintritt, als hier die Wärmezuführung keine Temperaturveränderung bedingt. Wie verhält es sich aber mit der Ausdehnung?

Darauf soll uns der Versuch die Antwort geben. Hier habe ich eine Röhre, welche in ihrem unteren, zu einer Kugel aufgeblasenen Teile, mit Phosphor, darüber mit einer gefärbten Flüssigkeit erfüllt ist. Wir wollen den Stand der letzteren durch einen Papierstreifen markieren. Tauchen wir die Röhre soweit sie mit Phosphor erfüllt ist, in warmes Wasser, so schmilzt der Phosphor, und gleichzeitig steigt die farbige Flüssigkeit in die Höhe, ein Zeichen, daß der geschmolzene Phosphor in der Tat einen größeren Raum einnimmt als der feste, daß hier also, unseren allgemeinen Anschauungen entsprechend, während des Schmelzens bei der Wärmeaufnahme eine Volumvergrößerung eintritt. Dasselbe gilt für die meisten Stoffe, jeweils sehen wir während des Schmelzens eine Ausdehnung stattfinden und dadurch die Dichtigkeit des betr. Körpers geringer oder, wie wir uns ungenau im täglichen Leben auszudrücken pflegen, den Körper leichter werden. So kommt es, daß wenn wir jetzt nochmals Phosphor schmelzen, die flüssigen Teile an die Oberfläche steigen, der noch feste und schwerere Phosphor unten liegen bleibt. Aber nicht immer finden wir diese Verhältnisse. Gibt es auch nur wenige Aus-

nahmen, so ist darunter doch eine von großer Wichtigkeit, ja wir wären nicht imstande, uns eine Welt wie die unsere zu konstruieren, wenn auch das Wasser sich in dieser Hinsicht wie die meisten Stoffe verhielte. Daß dem nicht so ist, ist Ihnen allen bekannt, und ich wiederhole nur einen Versuch, den Sie jährlich mehrfach zu beobachten Gelegenheit haben, wenn ich Ihnen zeige, daß Eis auf dem Wasser schwimmt, daß das Eis, Wasser im festen Zustande, leichter ist als im flüssigen. So sehen wir denn auch im Winter Bäche und Flüsse und häufig auch unsere Bucht sich mit einer Schicht von Eis bedecken, unter der sich flüssiges Wasser findet, Flora und Fauna der Gewässer nach wie vor beherbergend, die unter der schützenden Eisdecke ungefährdet weiter existieren. Was aber sollte aus diesen Organismen werden, wenn das Eis zu Boden sänke, wenn es schwerer wäre denn das Wasser? Nicht immer würden die Sonnenstrahlen des Sommers vermögen, das Wasser bis auf seinen Grund so weit zu erwärmen, daß die Eisschicht am Boden schmölze, der nächste Winter würde diese Eisschicht vermehren und so nach und nach Vegetation und Tierwelt des Wassers mit eisernen Armen umklammern und töten. Tiefere Wasser würden wir nicht mehr kennen, hier im Norden würde selbst das Meer auch im Sommer stets Grundeis führen, und Niemand kann sagen, ob dann noch eine ausgedehnte Schiffahrt möglich wäre.

Doch weshalb uns in eine Schilderung solcher unmöglicher Zustände verlieren? Es kann nicht die Aufgabe der Naturforschung sein, eine Welt nach falschen Prinzipien konstruieren und ausmalen zu wollen. Ganz abgesehen von der Unfruchtbarkeit solcher Spekulationen, reichen dazu unsere Mittel nicht aus, und wir haben wahrlich an der Erforschung der realen Welt ein viel zu großes und dankbares Ziel.

Noch aber haben wir nicht alle Konsequenzen erschöpft, die sich aus der Ausdehnung bei der Eisbildung

ergeben. Zunächst müssen wir unser Augenmerk noch der erstaunlichen Kraft zuwenden, welche dabei ins Spiel kommt und welche auch wieder in der Natur eine große, fruchtbare Rolle zu spielen bestimmt ist. Ich möchte Ihnen davon durch ein einfaches und schlagendes Experiment eine Vorstellung geben. Ich habe hier eine sehr starke gußeiserne Flasche, die mit kaltem Wasser gefüllt ist und zwar ganz vollständig. In den Hals ist eine Schraubenwindung eingedreht, so daß ich sie mittelst dieses, eine dazu passende Mutter enthaltenden, Kopfes hermetisch verschließen kann. Wird die Flasche nun in ein Kältegemisch gesetzt, so wird das Wasser zu Eis erstarren und durch die dann eintretende Ausdehnung die Flasche sprengen, wie uns ein in einigen Minuten erfolgendes starkes Geräusch belehren wird. — Vorgänge ganz ähnlicher Art lassen sich in der Natur beobachten: das Wasser dringt in die Spalten der Felsen. Bei eintretendem Frost schließt das sich bildende Eis die Öffnung des Spaltes, und wenn nun bei anhaltender Kälte auch das Wasser im Innern gefriert, so wird der Felsen durch die dann erfolgende Ausdehnung gesprengt. So also werden größere Steinmassen vom Gebirge losgelöst, die dann durch Wiederholung derselben Vorgänge in kleinere gespalten werden. Diese aber werden durch die herabstürzenden Gebirgsbäche zu Tal geführt und kommen so auf unseren Ackerboden. Dort aber bilden sie wesentliche und wichtige Bestandteile für die Ernährung unserer Kulturpflanzen. So sehen Sie denn, wie die hier besprochene Eigenschaft des Eises nicht nur eine notwendige Bedingung für das Entstehen und die Erhaltung der Organismen im Wasser ist, sondern auch eine befruchtende und ernährende Wirkung auf die Landpflanzen ausübt und auch dadurch wieder Tieren und Menschen zugute kommt.

Mit dieser Volumvergrößerung bei der Eisbildung steht aber weiter, wie dies zuerst von den Brüdern James

und William Thomson gezeigt wurde, eine andere Eigenschaft des Wassers in ursächlichem Zusammenhang, die ihrerseits wieder zu einer der großartigsten Erscheinungen der Alpenwelt, zu der Gletscherbildung und Fortbewegung derselben, Veranlassung ist.

Der Schmelzpunkt einer Substanz, den wir in unseren vorgängigen Betrachtungen als einen konstanten Temperaturpunkt kennen gelernt haben, bleibt nicht immer derselbe, sondern ist von äußeren Bedingungen, namentlich von dem Druck abhängig. Wenn auch diese Veränderungen außerordentlich gering sind, so daß sie nur mit Aufwendung sehr starker Drucke und feiner Thermometer direkt gemessen werden können, so sind doch die Wirkungen dieser unscheinbaren Veränderungen von eminenter Bedeutung. Zunächst fällt es mir zu, Sie über den Sinn dieser Veränderung aufzuklären, und in dieser Hinsicht ist zu bemerken, daß die meisten Stoffe, und zwar eben die, welche beim Schmelzen eine Ausdehnung erfahren, wie wir beim Phosphor wahrgenommen haben, unter höherem Druck auch einen höheren Schmelzpunkt zeigen, während das Wasser und alle diejenigen Körper, welche wie dieses sich beim Schmelzen zusammenziehen oder beim Erstarren ausdehnen, ihren Schmelzpunkt erniedrigen, wenn sie einem höheren Druck ausgesetzt sind. Obgleich diese Veränderungen des Schmelzpunktes selbst durch starke Druckänderungen, wie gesagt, nur gering sind, so wird die Natur des Eises dadurch doch wesentlich beeinflußt, und sie sind die Ursache der sog. Regelation, d. h. der Wiedererstarrung und damit im Zusammenhang, der eigentümlichen Plastizität des Eises, die mit der Sprödigkeit desselben in einem gewissen Widerspruche steht. Besser als Worte wird der Versuch aufklären.

Dieser große Eisblock ist durch ein starkes Gewicht belastet. Das letztere hängt an einem Draht, der quer über das Eis gespannt ist. Die den Draht stützenden

Eisteile haben also das Gewicht zu tragen und stehen daher unter einem höheren Druck als die übrigen. Die Temperatur des Eises ist nun durch die Erwärmung der Zimmerluft dem Schmelzpunkt 0° sehr nahe, an der Oberfläche ist sie sogar 0°, und fortwährend tropft auch Wasser dort ab, im Innern ist die Temperatur etwas niedriger, aber doch nur so wenig, daß an den unter dem Druck des Gewichts stehenden Teilen der Schmelzpunkt erreicht wird. Dort entsteht also Wasser, dieses aber entweicht vermöge der leichten Beweglichkeit seiner Teile, und so schneidet scheinbar der Draht in das Eis ein. Das Wasser aber, welches nun über dem Draht von dem Überdruck befreit, und dessen Temperatur außerdem noch etwas erniedrigt wurde infolge des Schmelzprozesses, zu dem, wie wir bereits wissen, Wärme verbraucht wurde, gefriert alsbald wieder zu Eis — es tritt Regelation ein. So sinkt der Draht nach und nach in dem Eisblock herab, er durchschneidet ihn schließlich, das Gewicht wird dann unten abfallen, aber der Eisblock wird nicht entzweigeschnitten. Er wird auch dann noch scheinbar intakt sein, und nur eine Trübung zeigt den Weg, den der Draht genommen hat; aber indem das geschmolzene Wasser alsbald nach seiner Bildung wieder gefror, ist der Zusammenhang des Blocks nirgends aufgehoben. Diese Regelation spielt in der Natur eine großartige Rolle; sie ist die Ursache der Entstehung der Gletscher: der Schnee, der auf die Spitzen hoher Berge im Winter in sehr reichlichem Maße fällt, wird im Sommer nicht immer wieder vollständig geschmolzen, sondern bleibt teilweise zurück, so daß er durch die Schneefälle des nächsten Winters vermehrt wird, und so fort nach und nach sich zu einer mächtigen Schneewand auftürmt. Die unteren Schichten einer solchen Schneemasse werden natürlich durch die oberen gedrückt, und bei geeigneten Temperaturverhältnissen werden sie zuerst

schmelzen. Das so gebildete Wasser fließt ab, erstarrt aber alsbald wieder, da es eine Temperatur unter 0° hat. Nun aber bildet sich nicht wieder Schnee, sondern Eis, der erste Anfang eines Gletschers. Indem dieser Vorgang sich vielfach wiederholt, entstehen die ungeheuren Eismeere, die wir Gletscher nennen und welche häufig die Täler zwischen hohen Bergen vollständig erfüllen. Dabei ist es bemerkenswert, wie die Gletscher allen Talwindungen folgen, hier sich zusammenklemmen, um sich an einem anderen Ort wieder auszubreiten. Weiter muß hervorgehoben werden, daß der Gletscher sich fortwährend bewegt, freilich nur langsam, im Jahre etwa 300 Fuß, aber mit einer unwiderstehlichen Kraft, die sich durch kein Hindernis beschränken oder verringern läßt. Ein Gletscher gleicht nicht nur im Äußern einem Strom, er verhält sich wie ein solcher und zwar wie ein Strom einer zähflüssigen, plastischen Masse. Wie erklärt sich nun dieses gewaltige Schauspiel der Bewegung solcher ungeheurer Massen, wie ist es in Einklang zu bringen mit der bekannten Sprödigkeit des Eises? Daß sich oben am Firn stets neue Eismassen aus dem Schnee bilden, ist uns jetzt bekannt, und leicht verständlich ist, daß unten, wo sich eine höhere Temperatur findet, der Gletscher fortwährend abschmilzt. Aber dieses gleichmäßige Vorrücken, diese Plastizität, das Anschmiegen an die durch das Gebirge vorgezeichneten Formen, dieser Zusammenhang, in dem sich das Ganze fortschiebt, findet auch wieder seine Erklärung erst durch die Regelation. Gerade wie diese beiden Eisstücke, wenn ich sie zusammendrücke, zu einem einzigen Stück Eis zusammenkitten, indem eben an den gedrückten Stellen Wasser entsteht, welches sofort wieder erstarrt und dadurch die Verbindung der beiden Stücke bewirkt, so erfolgt auch der Vorgang im Großen in den Gletschern. Die Temperatur ist infolge der dieselben stets durchrinnenden Wässer etwa 0°, so daß überall da, wo die Eisblöcke

durch darüber liegendes Eis oder durch die Konfiguration der Talschlucht stark zusammengepreßt werden, Schmelzung und dann Regelation eintritt. Das Eis gibt also scheinbar dem Druck nach, indem sich Wasser bildet und eine geringe Vorwärtsbewegung der Eismasse statthat. Die Eismassen gefrieren dann wieder zusammen, und dieser Vorgang, der sich unzähligemale wiederholt, verleiht eben dem Gletscher seinen eigentümlichen Charakter, macht es möglich, daß aus diesem starren, spröden Eis ein solch scheinbar zähflüssiger Strom entsteht, wie wir ihn im Gletscher wahrnehmen.

Wohl steht es uns an, zu bewundern, wie Großes hier durch einfachste und unscheinbarste Mittel erreicht wird. Daß das Wasser, entgegen dem Verhalten anderer Körper beim Erstarren sich ausdehnt und daß sein Schmelzpunkt, wenn auch nur um sehr weniges, durch Druck erniedrigt wird, dürfen wir als Ursachen ansehen der Existenz von Meeresflora und -fauna und der Gletscher.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir nun unsere Aufmerksamkeit etwas genauer der Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf zuwenden und namentlich auch hier den Veränderungen Rechnung tragen, welche die Veränderungen des Drucks bewirken. Wir werden hier im Gegensatz zu den dadurch bewirkten, kaum nachweisbaren Schmelzpunktsdifferenzen sehr wesentliche, sofort in die Augen tretende, Schwankungen kennen lernen, und damit im Zusammenhang stehen dann Erscheinungen sehr eigentümlicher Art, die wir gründlich studieren wollen. Wenn wir aber gleich jetzt die Perspektive erweitern und uns fragen, welchen Einfluß diese wirklich höchst bemerkenswerten Tatsachen auf die Gestaltung der Welt haben, so bin ich kaum imstande, einen solchen auch nur irgendwo oder irgendwie mit Bestimmtheit konstatieren zu können. Wie schön drückt einen solchen Gegensatz schon Goethe in den Worten aus:

Und es ist das Ewig Eine,
Das sich vielfach offenbart;
Klein das Große, groß das Kleine,
Alles nach der eignen Art.

Wenn wir nun näher auf die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck eingehen wollen, so ist es doch wohl nötig, daß wir uns über das, was wir Druck nennen, und wie ein solcher hervorgerufen werden kann, näher verständigen, wenigstens soweit es hier in Betracht kommt. — Da jeder Körper Schwere besitzt, d. h. von der Erde angezogen wird, so übt er einen Druck auf seine Unterlage aus, den wir sein Gewicht zu nennen pflegen. Dies ist Ihnen sicher von jedem festen und flüssigen Körper bekannt. Es gilt aber auch für alle Gase oder luftförmigen Körper, also namentlich auch für unsere Atmosphäre. Daß die Luft einen Druck ausübt, ist wahrscheinlich schon von Galilei erkannt, aber erst durch seinen Schüler Torricelli, durch die Entdeckung des Barometers, erwiesen worden. Füllt man eine 1 Meter lange Röhre mit Quecksilber und dreht sie dann in einer Quecksilberwanne um, so daß ihr offenes Ende ganz frei im Quecksilber hängt, so fließt allerdings etwas Quecksilber aus, allein bis zu einer gewissen Höhe bleibt das Quecksilber im Rohr stehen, und die Höhe dieses Quecksilbers gibt uns ein Maß für den Luftdruck. Es kann ja nicht bezweifelt werden, daß dasselbe einen Druck ausübt, und es würde offenbar aus der Röhre ausfließen, wenn es nicht durch einen ebenso starken Gegendruck daran gehindert würde. Diesen Gegendruck übt eben die Luft aus, so daß die Quecksilberhöhe in der Röhre direkt ein Maß für den Druck liefert. Diese Höhe beträgt etwa 760 mm, sie hängt natürlich von der Entfernung vom Erdmittelpunkt und der Beschaffenheit der Atmosphäre ab. Sie ist am größten am Niveau des Meeres und größer für trockene Luft als für feuchte. Der mittlere Luftdruck am Meere wird

eine Atmosphäre genannt und ist etwa gleich dem Druck von einem Kilogramm auf den Quadratcentimeter.

Wenn wir nun, wie vorhin, eine Flüssigkeit zum Sieden bringen, so steht der entwickelte Dampf unter dem Druck der Atmosphäre. Der Dampf kann sich nur entwickeln und entweichen, indem er die Luft beiseite schiebt, den Luftdruck überwindet. Dadurch wird die Höhe des Siedepunktes sehr wesentlich durch den Druck beeinflußt, wovon wir uns auch sehr leicht überzeugen können. Ich habe hier eine Flüssigkeit (gewöhnlichen Äther), die allerdings bei niederer Temperatur siedet, aber immerhin ist der Siedepunkt höher als die hier herrschende Temperatur. Erniedrigen wir aber den Druck, so können wir den Siedepunkt bis zur Temperatur des Hörsaales herabdrücken. Ich setze das Glas unter die Glocke einer Luftpumpe, welche nun in Bewegung gesetzt wird. Sofort sehen Sie Dampfblasen aufsteigen, der Äther siedet. Sein Siedepunkt liegt unter dem weit geringeren Druck etwa 15° niedriger als sonst. Auch das folgende Experiment ist nur dann zu verstehen, wenn man sich dieser Abhängigkeit erinnert. In diesem Kolben wird Wasser zum lebhaften Kochen erhitzt. Ich schließe die Öffnung desselben mit einem passenden Stopfen und ziehe sofort die Flamme fort. Natürlich hört dann sehr bald das Sieden auf. Kühle ich aber nun durch kaltes Wasser den oberen Teil des Kolbens, den ich inzwischen umgedreht habe, ab, so sehen Sie sofort wieder Dampfblasen aufsteigen, das Sieden beginnt von neuem. Dieser scheinbare Widerspruch, daß hier durch Temperaturerniedrigung das Sieden wieder hervorgerufen wird, erklärt sich sehr einfach, wenn Sie bedenken, daß, nachdem hier in dem Kolben das Sieden eine Zeit lang anhielt, die Luft größtenteils ausgetrieben und durch eine Dampfatmosphäre ersetzt wurde. Durch das übergegossene Wasser aber wird der Dampf zum Teil kondensiert, und sein Druck, der etwa eine Atmosphäre be-

trug, wesentlich erniedrigt und dadurch gleichzeitig auch der Siedepunkt des Wassers bis zu dessen augenblicklicher Temperatur herabgedrückt.

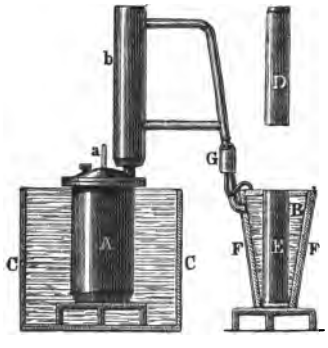
Ganz ebenso wie durch diese Versuche nachgewiesen wird, daß mit Erniedrigung des Drucks der Siedepunkt erniedrigt wird, läßt sich auch der Nachweis führen, daß eine Druckvergrößerung einen entgegengesetzten Erfolg, d. h. eine Erhöhung des Siedepunktes einer Flüssigkeit zur Folge hat. So siedet Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. unter einer Atmosphäre Druck bei 100°, bei zwei Atmosphären bei 118°, bei drei Atmosphären etwa bei 130° usw. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei anderen Flüssigkeiten, und von dieser Regel ist keine Ausnahme bekannt. Soll der Dampf einem höheren Druck das Gleichgewicht halten, soll er also selbst einen höheren Druck besitzen, so muß stets höher erhitzt werden.

Wenn wir, wie schon hervorgehoben wurde, den Siedepunkt als diejenige Temperatur definieren, bei welcher der Druck des entstehenden Dampfes dem gerade herrschenden Druck das Gleichgewicht hält, so folgt daraus ohne weiteres, daß auch bei Temperaturen unter dem Siedepunkt Dampf gebildet wird, dessen Druck dann allerdings geringer ist. Da aber nirgends in der Natur Unstetigkeiten vorkommen, so dürfen wir nicht glauben, daß plötzlich, d. h. bei Erreichung einer bestimmten Temperatur Dampf von bestimmtem höheren Druck entsteht, während vorher kein Dampf gebildet wurde. Nein, auch bei niederen Temperaturen gibt jede Flüssigkeit Dampf ab, sie verdampft oder verdunstet, wenn auch um so weniger, je niedriger die Temperatur ist. Dies wird durch die täglichen Erfahrungen schon so weit bestätigt, daß ich nicht glaube, dafür durch besondere Versuche neue Stützen beibringen zu sollen. Sie wissen, daß wir Wasser in offenen Gefäßen nicht beliebig lange aufbewahren können — es nimmt von Tag zu Tag, von Stunde zu Stunde ab, um

endlich ganz zu verschwinden. Es ist dann verdunstet. Viel rascher erfolgt diese Erscheinung bei niedriger siedenden Flüssigkeiten wie Alkohol, und jede sorgsame Hausfrau bewahrt deshalb den Spiritus in verschlossenen Flaschen.

Nun ist weiter klar — ich möchte aber doch darauf besonderen Nachdruck legen —, daß auch bei dieser Dampfbildung oder Verdunstung unterhalb des Siedepunktes Wärme verbraucht wird, und zwar hängt auch hier die absorbierte Wärmemenge nur von der gebildeten Dampfqualität und -quantität ab. Wenn wir also Veranstaltungen treffen, daß eine Flüssigkeit rasch verdunstet, so muß, sofern keine ausgiebige Wärmequelle derselben den Verlust fortwährend ersetzt, eine bedeutende Abkühlung eintreten. Davon machen wir Anwendung zur künstlichen Eiserzeugung oder Herstellung von Räumen mit niedrigen Temperaturen. Hier will ich Ihnen an einem Modell der Carré'schen Eismaschine die Verwertung dieses Prinzips deutlich zu machen versuchen. In derselben wird einerseits die außerordentlich große Löslichkeit von Ammoniakgas in Wasser, dann die Austreibung desselben durch Erwärmung, seine Verdichtung durch höheren Druck und schließlich die rasche Verdunstung der so entstandenen Flüssigkeit zur Kälteerzeugung benutzt. — Ehe ich zur genaueren Beschreibung des Apparates übergehe, möchte ich zum besseren Verständnis Ihnen hier Ammoniakgas oder Salmiakgeist zeigen, den ich über Quecksilber aufgefangen habe. Lassen wir einen Tropfen Wasser aufsteigen, so wird dieser sofort das ganze Gas auflösen, so daß das Quecksilber bis oben steigt. Es entsteht Ammoniakwasser, welches noch deutlich den Geruch des Ammoniaks zeigt und die Form ist, in welcher man dasselbe gewöhnlich aufbewahrt. Das darin aufgelöste Gas kann durch gelindes Erwärmen daraus wieder gewonnen werden. Solches Ammoniakwasser erfüllt etwa zur Hälfte diesen einen

cylindrischen und größeren Teil des Apparates A, der durch den aufgesetzten Turm b und eine gebogene Röhre mit dem zweiten Teil F, einem abgestumpften, in der Mitte hohlen Konus, verbunden ist. Das Ganze bildet also ein zusammenhängendes, aber nirgends offenes Gefäß. Der cylindrische Teil desselben wird nun zuerst in einem dazu angefertigten kleinen Kohlenofen erhitzt, so daß das Ammoniak aus dem Wasser entweicht, in dem Turm b sein Wasser abgibt und nach dem anderen konischen Teil des Apparates, der gleichzeitig durch Wasser gekühlt wird, destilliert. Dadurch daß mehr und mehr Gas sich hier ansammelt, steigt der Druck, und endlich wird das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet. Dieses flüssige Ammoniak, das ich Ihnen auch hier in einem verschlossenen Glasrohr zeigen kann, ist von dem vorhin erwähnten Ammoniakwasser wesentlich zu unterscheiden. Während das letztere nur in Wasser gelöstes Gas ist, haben wir hier ganz wasserfreies verflüssigtes Ammoniak vor uns. Dieses entsteht also in dem Konus F und vermehrt sich durch weiteres Erhitzen, d. h. Austreiben des Ammoniaks aus dem Wasser. Nach einiger Zeit unterbricht man diese Operation, setzt den vorher erhitzten Teil des Apparates in kaltes Wasser, umgibt den das flüssige Ammoniak enthaltenden Konus mit Wolle und bringt in den inneren hohlen Teil desselben entweder Wasser, das zu Eis gefrieren, oder Alkohol, dessen Temperaturerniedrigung in irgend einer Weise benutzt werden soll.



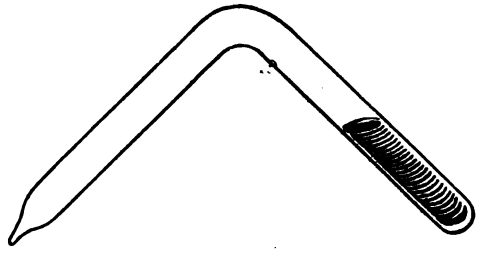
Indem jetzt das in dem cylindrischen Teil befindliche Wasser stark abgekühlt wird, nimmt es das Ammoniakgas wieder auf. Dadurch sinkt der Druck über dem ver-

flüssigten Ammoniak in dem Hohlkonus, und dies beginnt sich in Gas zu verwandeln. Das entstandene Gas wird rasch von dem Wasser aufgenommen, und so entsteht eine rasche Verflüchtigung des vorher verdichteten Ammoniaks und dadurch ein starker Wärmeverbrauch. Diese Wärme wird bei der Versuchsanordnung, dem in dem Konus befindlichen Alkohol entzogen, dessen Temperatur so auf etwa —40° sinkt. Diese starke Abkühlung kann man ihrerseits benutzen, um Körper, die sehr niedrig sieden, also bei gewöhnlicher Temperatur nur gasförmig vorkommen, in den flüssigen Zustand überzuführen. So habe ich hier einen sehr flüchtigen organischen Körper, das Chlormethyl, welches bei etwa —20° siedet in flüssiger Form hergestellt. Auch dieses kann wieder zur Kälteerzeugung benutzt werden, indem man es rasch verdunsten läßt.

Bei der Beschreibung der Eismaschine war vielleicht ein Punkt, der Ihnen noch nicht so ganz klar geworden ist und auf den ich deshalb nochmals zurückkomme. Ich meine die Verflüssigung des Ammoniaks durch seinen eigenen Druck. Ich habe zwar vorhin darauf hingewiesen, daß Druckerhöhung gleichzeitige Erhöhung des Siede- oder auch des Verflüssigungspunktes zur Folge hat, und damit steht es durchaus im Einklang, wenn das Ammoniak, welches unter normalem Druck einer Atmosphäre bei etwa —33° siedet, durch starken Druck seinen Siedepunkt bis auf 0° erhöht. Ich will aber doch die Bedenken, die noch bestehen können, durch weitere Versuche heben. Gerade dieses Mittel, ein Gas durch seinen eigenen Druck zu verflüssigen, hat nämlich Faraday angewandt, um als Erster sehr viele Gase im flüssigen Zustande zu erhalten. Ich will Ihnen wenigstens einen seiner Versuche zeigen. Das Chlor ist ein gasförmiges Element, welches erst etwa bei —35° flüssig wird. Dasselbe hat die Eigenschaft, mit Wasser eine bei niederer Temperatur feste Verbindung, das Chlorhydrat, zu bilden, die sich

cylind
durc'
mit
M'

[illegible] Abgabe alles Chlors zerlegt. Faraday [illegible] Chlorhydrat in den einen Schenkel [illegible] gebogenen Röhre und schmolz den [illegible] Schenkel zu: ähnlich geschah es hier. Wird nun [illegible] das Chlorhydrat enthaltende Teil der Röhre erwärmt, so wird dasselbe zerlegt, es bildet sich Chlor, und zwar soviel, daß der Druck in der Röhre beträchtlich steigt. Taucht man nun den zweiten Schenkel in eiskaltes Wasser, so wird durch diesen Druck dort flüssiges Chlor abgeschieden, wenn auch nicht in großen Mengen, doch immerhin so beträchtlich, daß Sie es als grüngelbe Flüssigkeit erkennen werden. In dieser Weise ist das Chlor,



und ähnlich sehr viele andere Gase, zuerst verflüssigt werden, und wir können nur bewundern, in welch einfacher Weise, ohne jedes mechanische Hilfsmittel, hier große Drucke erzeugt werden, welche die Verdichtung der Gase bewirken. Doch brauchen wir deshalb nicht bei diesen einfachsten Mitteln stehen zu bleiben, namentlich da durch Anwendung größerer Apparate auch größere Mengen von Gasen verflüssigt werden können und mich dann in den Stand setzen, Ihnen deutlicher, als es bisher geschehen konnte, das Produkt der Verflüssigung zu zeigen und damit zu experimentieren.

Draußen in der Vorhalle haben Sie eine große Pumpe stehen sehen, die ich wegen Platzmangels nicht hier aufstellen konnte, die ich aber benutzt habe, um in diese

Cylinder große Mengen von Kohlensäure zu pumpen. Die Kohlensäure ist, wie Sie wohl wissen werden, ein Gas, das in geringer Menge in der Luft vorkommt, das bei der Verbrennung der Kohle und auch bei der Zersetzung von Marmor durch Säuren entsteht. So habe ich sie auch hier dargestellt und, wie gesagt, mittels der erwähnten Druckpumpe in diese Cylinder gedrückt. Diese werden in Eis kalt gehalten, und der Druck darin steigt anfangs sehr rasch, bis er die Höhe von etwa 35 Atmosphären erreicht hat. Dann bleibt er konstant, und nun verflüssigt sich die Kohlensäure. Man pumpt dann immer weiter, um von dieser flüssigen Kohlensäure ansehnliche Quantitäten, etwa $^1/_2$ Pfund, zu erhalten, und muß zu diesem Zweck 3000—4000 Umdrehungen an dem Schwungrad der Pumpe ausführen. Dann werden die Cylinder abgeschraubt und in Eis aufbewahrt. Beim Schütteln hört man deutlich die flüssige Kohlensäure. Damit Sie dieselbe auch sehen, habe ich hier eine Glasröhre mit solcher angefüllt. Sie ist farblos und sehr leicht beweglich; erwärmt man sie mit der Hand, so sieht man sehr bald Dampfblasen aufsteigen, übrigens ein Experiment, das nicht ungefährlich ist. Ich will nun die Kohlensäure aus dem eisernen Cylinder austreten lassen, indem ich das Schraubenventil langsam öffne, und zwar lasse ich sie in einen wollenen Sack strömen, durch dessen Poren sehr viel Kohlensäure entweicht. Der Rest aber wird fest, indem die Temperatur bis auf den Sublimationspunkt der Kohlensäure (— 76°) sinkt. Unter dem normalen Druck einer Atmosphäre vermag die Kohlensäure (CO_2) nicht flüssig zu existieren, da ihr Schmelzpunkt etwas höher als ihr Verflüchtigungspunkt (Sublimationstemperatur) liegt.

Beim Öffnen des Sackes sehen Sie eine weiße lockere Masse — dies ist feste Kohlensäure, welche eine Temperatur von — 76° besitzt. Trotz dieser außerordentlich niederen Temperatur kann ich davon auf meine Hand bringen,

ohne irgend welche schmerzliche Empfindungen zu haben. Freilich, wenn ich sie auf die Hand drücken würde, so entständen sehr schmerzliche Wunden und Blasen, ähnlich wie bei Verbrennungen mit glühendem Eisen, hier allerdings durch die starke Abkühlung. Jetzt aber ist die Hand vor der Berührung mit der festen Kohlensäure geschützt, und zwar durch gasförmige Kohlensäure, welche durch die Wärme der Hand gebildet wird und auf welcher, wie auf einem elastischen Kissen, die feste Kohlensäure ruht.

Man kann die Richtigkeit dieser Auffassung durch den sogenannten Leidenfrost'schen Versuch anschaulich machen. In einen glühenden Quarztiegel, resp. in eine glühende Platinschale, bringt man einen Tropfen Wasser. Derselbe kommt in lebhafte Bewegung, verdunstet aber nur langsam. Ziehe ich die Flamme fort, so daß der Tiegel erkaltet, so hört man plötzlich ein Zischen, und der Tropfen verschwindet momentan. Die Erklärung ist die, daß, solange der Tiegel glühend ist, die rasche Verdampfung genügt, um das Wasser vor der Berührung mit den Tiegelwänden zu schützen. Sobald aber die Temperatur sinkt und damit die Dampfbildung, so berührt das Wasser den immer noch heißen Tiegel und verwandelt sich explosionsartig in Dampf.

Die feste Kohlensäure ist ein schlechter Wärmeleiter und verdunstet daher sehr langsam. Man kann ihre Verdunstung aber wesentlich erhöhen, wenn man sie mit Alkohol oder Äther vermischt. Man erhält so eine Masse, die sehr stark abkühlend auf ihre Umgebung wirkt. Gießt man z. B. etwas Quecksilber in eine Platinschale, in die man vorher Papier gebracht hat, und bringt von dem Gemisch darauf, so erstarrt das Quecksilber alsbald, und ich kann es an dem Draht hier in die Höhe heben. Ich kann es sogar hämmern. Bringe ich dasselbe nun in kaltes Wasser, so wird es verflüssigt und rinnt in Tröpfchen

herunter. Bei der Schmelzung aber entzieht es seiner Umgebung soviel Wärme, daß sich kleine Eiskanälchen bilden.

Diese Versuche zeigen, wie ich meine, zur Genüge, daß es gelingt, durch Anwendung starker Drucke gasförmige Körper in die flüssige Form überzuführen, und in der Tat sind sehr viele Gase in dieser Weise verdichtet worden. Aber nicht bei allen Gasen wollte dieser Versuch gelingen. Und welche Anstrengungen hat man gemacht, um dieses Ziel z. B. bei Wasserstoff, Sauerstoff oder Luft zu erreichen! So hat Natterer den Wasserstoff einem Druck von nahe 3000 Atmosphären ausgesetzt, ohne auch nur Spuren einer Verflüssigung wahrzunehmen. Bei diesen Versuchen ging man von der Ansicht aus, daß der Siedepunkt oder Kondensationspunkt sich durch genügende Vermehrung des Druckes mehr und mehr in die Höhe schieben lasse und schließlich also erreicht werden müsse, auch wenn er normal d. h., bei gewöhnlichem Druck noch so niedrig liege. Diese Ansicht ist aber unrichtig, und so erklärt sich der negative Erfolg der erwähnten Versuche.

Gestatten Sie mir, Sie über diesen sehr bemerkenswerten Punkt aufzuklären. Allerdings muß ich um Entschuldigung bitten, falls es mir nicht gelingen sollte, Ihnen ganz verständlich zu sein. Wir kommen nämlich hier zu nicht leicht faßlichen Erscheinungen.

Schon Cagniard-Latour hat am Anfang dieses Jahrhunderts beobachtet, daß Flüssigkeiten, die in ein Glasrohr eingeschmolzen sind, selbst wenn sie dieses zur Hälfte oder noch weiter erfüllen, wenn sie genügend hoch erhitzt werden, vollständig verschwinden, indem sie sich in Gas verwandeln. Offenbar muß in einem solchen Glasrohr ein sehr hoher Druck entstehen, der aber nicht imstande

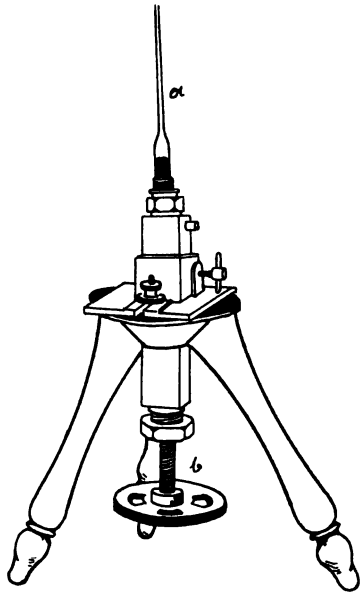
ist, die Verwandlung der Flüssigkeit in Gas zu verhindern. Schon hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß, wenn nur die Temperatur hoch genug ist, die Flüssigkeit trotz des hohen Druckes in Dampf verwandelt wird, das Umgekehrte also keineswegs immer der Fall sein muß.

Zur Demonstration dieser Erscheinung erhitze ich ein kleines Rohr a, das über die Hälfte mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllt ist, in Anilindampf, der durch Erhitzen des Kupferkolbens b, welcher Anilin enthält, gewonnen wird. Der Dampf gelangt von da in das weite Rohr c welches das Rohr a umgibt. Sobald dieses letztere durch den durchströmenden Anilindampf erwärmt wird, sehen

wir das Volum der Flüssigkeit steigen und gleichzeitig den Meniskus, die Trennungsfläche von Flüssigkeit und Dampf, flacher und flacher und undeutlicher werden. Auch die Flüssigkeit unterscheidet sich nicht mehr so bestimmt wie anfangs durch ihr Brechungsvermögen von dem Gas, dann bleibt noch eine schwache Trübung da, wo der Meniskus war, und schließlich verschwindet auch diese, und der Inhalt des Rohres erscheint ganz gleichmäßig. Wir sind über der kritischen Temperatur, d. h. über derjenigen Temperatur, bei der noch die betreffende Flüssigkeit bestehen kann, und alles ist in Gas verwandelt. Wenn wir jetzt die Zuführung des Anilindampfes unterbrechen, so daß das Rohr mit Schwefeldioxyd sich abkühlt, so sehen wir nach einigen Minuten in dem Rohr etwa an der Stelle, wo der Meniskus verschwand, einen starken Nebel entstehen, aus dem dann der Meniskus wieder hervortritt. Die Nebelbildung zeigt den Beginn der Verflüssigung, indem das Gemenge von Flüssigkeit und Gas wie immer dem Auge als Trübung erscheint. Da der Meniskus etwa in $^2/_3$ der Höhe der Röhre entsteht, so ist diese plötzlich zum größeren Teil mit Flüssigkeit erfüllt und zeigt ebenso wie das plötzliche Verschwinden der Flüssigkeit, das was man die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes genannt hat. Es nähern sich nämlich mit dem Erhitzen der Flüssigkeit, deren Eigenschaften mehr und mehr denen des Gaszustandes, bis bei der kritischen Temperatur beide identisch werden. Dies wird auch durch das Flacherwerden des Meniskus angezeigt, herrührend von der Abnahme der Adhäsion. Ferner belehrt uns das plötzliche Verschwinden und ebenso das plötzliche Wiederauftreten von Flüssigkeit, daß bei der kritischen Temperatur die latente Verdampfungswärme gleich Null ist. Weiteres über diese Kontinuität wird der nächste Versuch ergeben.

Viel bestimmtere Folgerungen als aus Cagniard-Latour's Versuchen ließen sich aus, vor etwa fünfzig Jahren an-

gestellten Versuchen des Engländers Andrews ziehen. Dieser komprimierte Kohlensäure in einem Glasrohr über Quecksilber, indem er auf dieses eine hydraulische Presse einwirken ließ. Er hatte seinen Apparat so eingerichtet, daß er den Druck jeweils bestimmen und die Kohlensäure verschiedenen Temperaturen aussetzen konnte. Er fand nun, daß bei 0° ein Druck von 35 Atmosphären zur Verflüssigung des Gases hinreicht. Ward die Temperatur erhöht, so mußte auch der Verflüssigungsdruck erhöht werden. So war schon ein Druck von etwa 60 Atmosphären nötig bei einer Temperatur von 20°, bei 30° stieg der Druck zur Verflüssigung auf 75 Atmosphären. Wird aber nun die Temperatur noch um etwa 3°, auf 33°, erhöht, so genügen selbst 100 und auch 150 Atmosphären nicht mehr. Die Kohlensäure bleibt nun gasförmig, gleichgültig wie hoch auch der Druck steigt. Und was ich hier für Kohlensäure mitteile, gilt ähnlich auch für andere Gase. Es gibt also eine Temperatur, über der selbst durch stärksten Druck ein Gas nicht mehr verflüssigt werden kann, während unterhalb dieser Temperatur noch eine Kondensation möglich ist. Man nennt deshalb diese Temperatur die kritische Temperatur oder den absoluten Siedepunkt. Diese ist selbstverständlich für jedes Gas eine andere. Ich habe hier einen Apparat, durch den ich, wie ich meine, diese Dinge sehr anschaulich machen kann. (Zweckmäßig

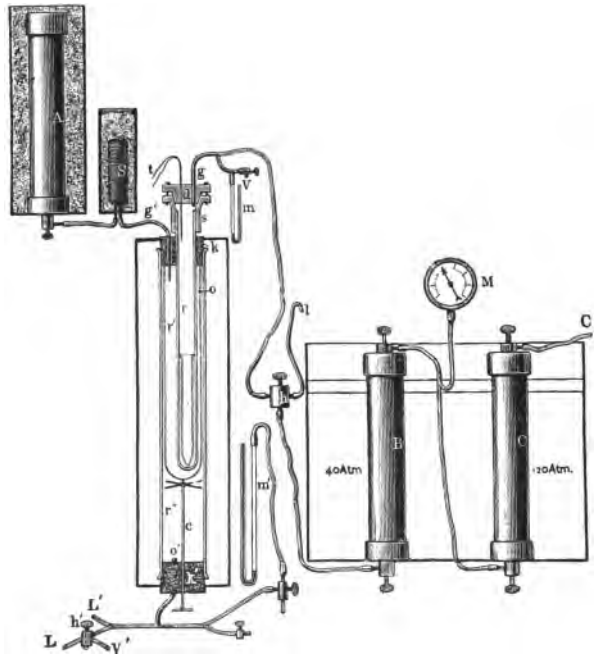


werden diese Vorgänge durch die elektrische Lampe auf eine Tafel projiziert.) Sie sehen hier eine starke kapillare Röhre a, die mit Kohlensäure gefüllt ist und über Quecksilber steht. Das letztere kann ich durch Anziehen der Schraube b höher und höher in die Röhre einpressen. Das Volum wird kleiner, der Druck steigt, und wir sehen einen Tropfen flüssiger Kohlensäure auf dem Quecksilber schwimmen. Umgebe ich aber das Rohr a mit einem weiteren Rohre, in das ich Wasser von 33°—34° bringe, so verschwindet alsbald das Tröpfchen Kohlensäure und kehrt auch nicht wieder, wenn ich den Druck durch Anziehen der Schraube mehr und mehr erhöhe. Wir sind eben über der kritischen Temperatur der Kohlensäure, wo keine Verflüssigung der Kohlensäure stattfinden kann. Erniedrigen wir jetzt die Temperatur, indem wir das äußere Rohr mit dem Wasser fortnehmen, so sehen wir keine Änderung, der Inhalt des Rohres bleibt homogen, ist aber mit Flüssigkeit erfüllt, und zwar vollständig. Erniedrigen wir nun den Druck, so bildet sich Dampf, und wir erhalten wieder einen Meniskus — der hübschste Versuch, die Kontinuität von flüssigem und gasförmigem Zustand zu erweisen.

Jetzt, wo man diese Verhältnisse genau kennt, war es möglich, das Problem der Verflüssigung der Gase fast vollständig zu lösen. (Nur das Helium harrt noch der Verflüssigung.) Ich übergehe die Versuche von Pictet und Cailletet, die keinen vollständigen Erfolg hatten, und wende mich zu den glänzenden Arbeiten von Wroblewsky und Olczewski, welche in Glasgefäßen arbeiteten, wodurch die verflüssigten Gase sichtbar wurden.

In umstehender Figur ist der Apparat, deren sie sich bedienten, dargestellt. Es handle sich z. B. um die Verflüssigung des Sauerstoffs. In B und C ist dann dieses Gas eingepumpt, und zwar in die eine Bombe bis zu 40 Atmosphären, die andere, als Vorrat dienende, ist bis 120 Atmo-

sphären damit gefüllt. Von der ersten kann das Gas durch Öffnung des Ventils in das zur Verflüssigung dienende Reagenzglas r gelangen, das in eine Messingfassung s eingekittet ist. Durch eine zweite Öffnung desselben wird das Thermoelement t eingeführt, das zur Ablesung der Temperatur dient. Zur Abkühlung und Kondensation des nach r gelangenden Gases steckt dasselbe in einem weiteren



Glasröhrchen r′, das von unten durch eine Ebonitspitze gehalten wird. Dasselbe hat in o eine Öffnung und hängt, ohne dasselbe zu berühren, in einem Glasrohr r″, das durch die Kautschukstopfen K und K′ verschlossen ist, von denen der untere die Verbindung mit zwei Pumpen L und L′ und einem Manometer vermittelt. Der obere Stopfen dagegen gestattet dem Röhrchen g′ den Durchtritt, durch welches die abkühlende Flüssigkeit eintreten kann. Hier

besteht diese aus Äthylen, welches aus der Flasche A, wo es unter hohem Druck und von einer Kältemischung umgeben, aufbewahrt wird, beim Öffnen des Ventils ausströmt und zunächst durch eine Spirale S geht, die durch Kohlensäure und Alkohol auf — 76° abgekühlt wird, dann in das Gefäß r′ gelangt und sich hier verflüssigt. Hat man erst eine erhebliche Schicht flüssigen Äthylens, so werden die Pumpen in Gang gesetzt, so daß das Äthylen bei geringem Druck zum Sieden kommt, und die Temperatur auf etwa — 150° sinkt. Nun öffnet man den Hahn h und läßt den Sauerstoff in r eintreten, wo er sich allmählich bei dem hohen Druck und der niederen Temperatur verflüssigt. Um nun den Sauerstoff auch unter Atmosphärendruck flüssig zu erhalten, muß er zunächst von dem umgebenden Äthylen, das dafür eine zu hohe Temperatur hat, entfernt werden. Dies geschieht durch Senkung des Rohres r′, indem man den Draht c herabzieht.

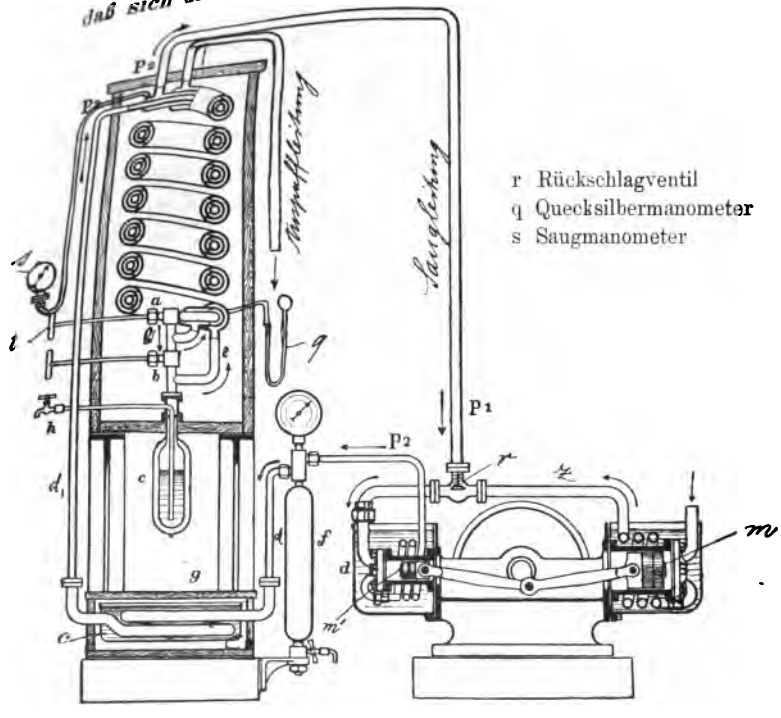
Sehr zweckmäßig befindet sich dann noch in dem Rohr r ein etwas engeres dünnwandiges Röhrchen, das nur mit einer Glasspitze darin ruht. In diesem hat sich dann die Hauptmenge des Sauerstoffs verflüssigt. Wenn nun der Hahn v sehr vorsichtig geöffnet wird, so stellt sich Atmosphärendruck her, wobei freilich ein Teil des Sauerstoffs durch Verdunstung verloren geht, ein anderer aber bleibt, der sich etwa $^1/_4$ Stunde aufbewahren läßt. Man kann nun aber auch den Sauerstoff unter niedrigerem Druck erhalten und seine Eigenschaften untersuchen, wenn man zwischen v und v′ eine Verbindung bewirkt, den Hahn h′ umstellt und die Pumpe L in Bewegung setzt.

So wurde von den beiden genannten Forschern eine große Zahl von wichtigen Daten bestimmt: kritische Temperaturen, kritische Drucke, Siedepunkte, Erstarrungspunkte usw.

Einen großen Fortschritt bedeutet die Herstellung flüssiger Luft durch Linde und Hampson. In dem Linde'schen

sph
du
F

Apparat wird die Abkühlung dadurch hervorgebracht, daß man zunächst die Luft auf etwa 200 Atmosphären zusammenpreßt und dann wieder ausdehnen läßt. Dazu wird Arbeit oder Wärme verbraucht, weil unter den hohen Drucken die Moleküle einander so nahe kommen, daß sich die gegenseitigen Anziehungen geltend machen.



Die verbrauchte Wärme wird der Luft entzogen, diese also abgekühlt, bis sie sich schließlich zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Zum Komprimieren der Luft dient ein Pumpensystem m m′, von denen die Luft in der ersten, m, auf 16 Atmosphären, in der zweiten auf 200 Atmosphären zusammengedrückt wird und die zweckmäßig durch einen Elektro-

motor in Gang gesetzt werden. Mit der Luft wird gleichzeitig Wasser eingesaugt, um den schädlichen Raum in den Pumpen möglichst zu verringern. Von der zweiten Pumpe gelangt die Luft in den mit Manometer versehenen Cylinder f, indem sie ihr Wasser größtenteils abgibt, welches man durch den unten am Cylinder befindlichen Hahn ablassen kann. Von dort gelangt die Luft in den Kasten c, der durch Schnee und Salz auf eine Temperatur von — 20° gebracht ist und in welchem sie alle Feuchtigkeit durch Ausfrieren verliert. Das Rohr d_1 führt sie dann in den großen Gegenstromapparat, in welchem die Ausdehnung und Abkühlung stattfindet. Derselbe besteht aus drei ineinander gesteckten spiralförmigen Röhrensystemen, von denen das innere starken Druck aushalten muß. Die Luft gelangt zuerst in die innerste Röhre und durch diese nach a, wo ihr durch teilweises Öffnen eines Ventils gestattet wird, sich auf 16 Atmosphären auszudehnen; dann gelangt sie zum Teil durch das Rohr b in das zweite Röhrensystem und wird durch das Rohr P_2 wieder in die Pumpe eingepumpt, wo sie von neuem auf 200 Atmosphären komprimiert wird. Durch ihre Ausdehnung hat sie aber ihre Temperatur wesentlich erniedrigt und kühlt bei ihrem Wege nach der Pumpe die aus dieser kommenden, ihr entgegenströmenden Luft stark ab. Ein anderer Teil der Luft geht durch die Röhren b und e in das äußerste Röhrensystem, wo ihr Druck durch Öffnen eines Ventils bis auf wenige Milimeter über Atmosphärendruck herabgelassen wird, und strömt unter starker Abkühlung, die sie auf die Luft des zweiten und ersten Röhrensystems überträgt, durch die Ausflußöffnung nach außen. Indem man weiter und weiter auspumpt, erreicht die Luft etwa nach ein bis zwei Stunden eine Temperatur von etwa — 190°, sie wird dann flüssig und tropft von b in eine Dewar'sche Flasche c. Eine solche besteht aus zwei ineinander geblasenen Kolben, deren Zwischenraum möglichst luftleer gepumpt und dann

verblasen ist. Solche Gefäße sind zum Aufbewahren flüssiger Luft sehr zweckmäßig, da sie die Wärme schlecht leiten. Ist erst das Gefäß zu $^2/_3$ gefüllt, so wird die Luft durch den Heber und den Hahn h abgelassen und zwar wieder in eine Dewar'sche Flasche, die zweckmäßig außen versilbert ist, damit auch durch Strahlung keine oder nur wenig Wärme aufgenommen wird. In solchen Flaschen, die man lose verstopft stehen läßt, kann die flüssige Luft mehrere Tage aufbewahrt werden.

Sie wird jetzt im Großen dargestellt und namentlich zu Abkühlungszwecken verwertet, doch soll sie auch zur Gewinnung von reinem Sauerstoff benutzt werden. Man kann eine große Zahl von Vorlesungsversuchen damit ausführen, wovon ich hier nur einen erwähnen will.

Gießt man flüssige Luft in ein großes Glas auf abgekühltes Wasser, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat und rührt mit einem Glasstab um, so sieht man bläuliche Luftblasen im Wasser untersinken und wieder in die Höhe steigen, was einen reizenden Anblick gewährt. Offenbar handelt es sich hier um Erscheinungen, die ähnlich zu erklären sind, wie das Leidenfrost'sche Phänomen.

In neuester Zeit ist es Olczewski und Dewar gelungen, auch den Wasserstoff zu verflüssigen und damit die Luft in festem Zustand herzustellen, doch verspare ich mir die Beschreibung dieser Versuche auf eine spätere Gelegenheit.

Die
vier Elemente des Aristoteles.

Vortag,

gehalten 1888 zum 25jährigen Jubiläum des Kränzchens
in Kiel.

Wenn ich es auch als eine große Ehre und Freude empfinde, vor einem solch schönen Kreis von verehrten Herren und Damen, Freunden und Kollegen zu sprechen, so war damit doch eine gewisse Schwierigkeit, die Wahl eines passenden Themas, verbunden. Kaum eine Wissenschaft liegt der allgemeinen Bildung so fern und ist in ihrem eigentlichen Wesen für den Laien so schwer zugänglich wie die meine, während andererseits kaum eine andere Wissenschaft einen solchen Einfluß auf das tägliche Leben und die Industrie gewonnen hat, und eine solche Reihe von anschaulichen Bildern zu bieten vermag, wie eben diese. So kommt es, daß die meisten populären chemischen Vorträge entweder zu experimentellen Spielereien ausarten, oder sich mit rein praktischen, industriellen Fragen beschäftigen, so daß sie die Wissenschaft selbst kaum berühren. Dieses aber scheint mir, für einen so illustren Kreis nicht würdig und angebracht, und ich will daher versuchen, ein wissenschaftliches Thema vor Ihnen zu behandeln in der Hoffnung, auch so noch verständlich und interessant zu bleiben.

Die Aufgabe der Chemie läßt sich dahin präzisieren, das sie diejenigen Erscheinungen aufzuklären sucht, bei denen die Materie in ihrem eigentlichen stofflichen Wesen verändert wird. Überhaupt die Frage: woher kommen stofflich verschiedene Dinge und welche Beziehungen haben sie zueinander, ist der eigentliche Kernpunkt aller chemischen Untersuchungen. Der Lösung dieser Frage ist das vorletzte Jahrhundert um ein Wesentliches näher gerückt durch die Erkenntnis der Elemente und ihrer Eigenschaften. 76 solcher Elemente erkennt die Chemie

an, betrachtet sie alle als Urstoffe, unzersetzbar und nicht künstlich aus anderen herstellbar. Sie weist nach, daß alles Materielle aus ihnen zusammengesetzt ist, und vielfach ist es ihr gelungen, aus den Elementen die kompliziertesten Stoffe wiederherzustellen. Keine Frage also, daß durch die Erkenntnis der Elemente nicht nur die theoretische und philosophische Seite, sondern auch die rein praktische Seite der Wissenschaft vielfach Nutzen ziehen konnte, ja man darf sagen, daß dadurch eine Umwälzung in den Gesamtanschauungen der Wissenschaft hervorgerufen, oder auch daß die Chemie erst seit jener Zeit zu einer Wissenschaft wurde. Ich möchte aber gerade heute die Frage nach dem, was die Chemie vorher war, oder spezieller, was man früher unter Element verstand, zum Gegenstand meiner Erörterung wählen.

Das ganze Mittelalter, soweit es überhaupt Naturwissenschaft trieb, und das war nicht viel, war beherrscht von den Anschauungen des klassischen Altertums, und gerade hinsichtlich der uns interessierenden Frage galten bis in das 17., ja bis in das 18. Jahrhundert Aristoteles', des größten Naturforscher des Altertums, Ansichten. Freilich auch Aristoteles hatte Vorgänger, und unter diesen muß hier Empedokles genannt werden. Er war der Erste, der die Lehre von den vier Elementen Erde, Wasser, Luft und Feuer aufgestellt hat, welche dann von Aristoteles weiter ausgeführt und vertreten wurde. Was aber ist die Bedeutung dieser vier Elemente? Vielfach ist diese Frage erwogen und zum Gegenstand eingehender Erörterung gemacht worden, so daß es fast scheint, als ob das letzte Wort hier schon gesprochen wäre. Und doch will ich es unternehmen, gerade diese Frage näher zu beleuchten. Ich glaube, Ihnen etwas Neues bringen zu können; ob dies aber auch richtig ist, wage ich nicht so bestimmt zu behaupten. Ich gebe es aber auch nur in Form einer Hypothese, die weniger aus philologischen

Studien der Werke des Aristoteles, als vielmehr der Überzeugung entsprungen ist, daß die bisherigen Deutungen des umfassenden Geistes jenes größten Denkers des Altertums nicht würdig sind. Auch selbst das Gefühl, hier auf nicht ganz sicheren oder gar falschen Wegen zu wandeln, hält mich nicht zurück, meine Ansichten darzulegen; denn ein solcher Vortrag wirkt mehr und besser durch die Anregung, die er gibt, als durch das positive Wissen, das er mitteilt, und sicher erreiche ich ersteres eher, wenn ich Sie selbst zu Kritikern des folgenden anrufe, als wenn ich Sie einfach zu stummen Zeugen vorgebrachter Weisheit bestelle.

Von den mancherlei Auffassungen, welche die vier Elemente gefunden haben, führe ich hier nur eine an, welche die bekannteste und zugleich auch die durch Aristoteles' Auseinandersetzungen am besten begründete ist. Danach gibt es vier Kardinaleigenschaften der Materie: warm, kalt, trocken und feucht. Diese lassen vier mögliche Kombinationen zu je zwei zu, nämlich warm und trocken: das Feuer, warm und feucht — die Luft, kalt und trocken: die Erde; kalt und feucht — das Wasser. Die vier Elemente erscheinen also als Verbindung von je zwei solcher Ureigenschaften, und aus ihnen bestehen daher alle zusammengesetzten Körper. Sie können aus allen ausgeschieden werden, und alle lösen sich in sie auf. Sie selbst aber lassen sich ineinander verwandeln, und zwar am leichtesten diejenigen, welche eine Eigenschaft gemeinsam haben. Wird z. B. die Kälte des Wassers aufgehoben, so entsteht die Luft, wird die Feuchtigkeit des Wassers weggenommen, so entsteht Erde. Verschwindet die Kälte der Erde, so entsteht Feuer usf. Es gehen mithin diejenigen Elemente, welche in vollständigem Gegensatz stehen, nur mittelbar, die in unvollständigem Gegensatz unmittelbar ineinander über, so das Feuer unmittelbar in Erde, mit der es die Trockenheit, und in Luft, mit der

es die Wärme gemein hat, aber nur mittelbar in Wasser, dessen direkten Gegensatz es bildet.

Mit diesen Auseinandersetzungen kann sich die heutige Naturwissenschaft nicht befreunden. Man kann dabei nur an das bekannte Wort Fausts in der Hexenküche denken

Mir ist's, als hört' ich einen Chor von 100000 Narren reden

und doch — so scheint mir — steckt in dem Kern eine tiefe Wahrheit und Weisheit, die Aristoteles absichtlich oder unabsichtlich verhüllte, die man aber doch, wenn man sich eine gewisse Freiheit dem Urtext gegenüber erlaubt, aus diesem herausschälen kann.

Zunächst sind die vier Elemente nicht homogene Begriffe, und das erklärt sich aus ihrer Entstehung. Sie sind nämlich nicht gleichzeitig von Aristoteles oder Empedokles aufgestellt, sondern von Diesen nur übernommen. Für Thales war das Wasser der Urstoff aller Dinge, Anaximenes setzte dem die Luft gegenüber, Heraklit endlich ist der Wahrheit am nächsten gekommen, indem er das Feuer als den Urstoff, und zwar, wie ich gleich hinzusetze, in ganz anderem Sinne auffaßt. Das Feuer ist für ihn nicht etwa nur die Flamme oder dergleichen, sondern es ist eben die Wärme, und zwar die Wärme als Bewegung gefaßt. Er leugnet alles Sein oder findet es vielmehr nur im Werden und Vergehen, seine Philosophie wird durch das schöne Goethe'sche Wort charakterisiert, das ich auch schon an anderer Stelle zitiert habe:

Das Ewige regt sich fort in allem,
Denn alles muß zu Nichts zerfallen,
Wenn es im Sein beharren soll.

Die volle Wahrheit und Bedeutung dieser Heraklit'schen Philosophie ist erst in diesem Jahrhundert durch die mechanische Wärmetheorie erkannt worden, und der jüngst verstorbene Physiker Clausius hat ganz in diesem

Sinne, aber gestützt auf Erfahrung und Rechnung, gefunden, daß der Welt Ende gegeben ist durch den Ausgleich der Wärme oder das Aufhören der Bewegung, oder wie er sich mathematisch ausdrückt, dadurch, daß die Entropie einem Maximum zustrebt.

In ganz anderem Sinne müssen wir die drei übrigen Aristotelischen Elemente auffassen. Hier müssen wir das Hauptgewicht auf die auch von ihm betonte Verwandlungsfähigkeit legen. Sie stellen die drei typischen Formen dar, in denen uns alles Materielle entgegentritt, die sogenannten drei Aggregatzustände der Materie. Die Erde entspricht dem festen, das Wasser dem flüssigen und die Luft dem gasförmigen oder, wie man auch heute sagt, luftförmigen Zustand. Nicht alle drei kommen in allen Körpern vor oder setzen diese zusammen, wie Aristoteles sagt, aber alles Materielle tritt uns in einer dieser drei Formen entgegen, fest wie die Erde, flüssig wie das Wasser oder gasförmig wie die Luft. Was aber Aristoteles schon richtig oder doch nahezu richtig erkannt hat, das sind die Beziehungen dieser drei Grundformen zueinander. Entziehen wir der Luft (oder dem Dampf) Wärme, so wird sie flüssig (Wasser), und ebenso können wir daraus feste Luft (respektive Eis) herstellen. Eis, Wasser und Dampf sind verschiedene Formen desselben Körpers, sie unterscheiden sich nur durch ein + oder — des vierten Elements, der Wärme oder, wie wir heute sagen, der Energie. Der Dampf enthält davon am meisten, das Eis am wenigsten; und was ich hier vom Wasser sage, gilt ebenso für jeden anderen Körper. Das kann ich Ihnen direkt zeigen zuerst für das Wasser, dann auch für den Schwefel und für das Quecksilber (Versuche).

So sind wir also fast unvermittelt von Aristoteles zur heutigen Wissenschaft übergegangen, und daran schon können Sie erkennen, daß der Kern von dieser Lehre eine Wahrheit enthalten muß. Aber freilich nicht die volle

Wahrheit, denn als Elemente oder Urstoffe können wir diese verschiedenen Formen der Materie nicht auffassen, und hier zeigt sich eben der Mangel der reinen Spekulation und der Vorteil der naturwissenschaftlichen Methode. Es wird mir hier mit Leichtigkeit gelingen, den Nachweis zu liefern, daß sowohl Luft wie Wasser chemisch zusammengesetzt und keine Elemente sind, während Erde überhaupt nur ein unbestimmter Ausdruck für etwas Festes ist, und Wärme keine Materie, sondern eine Bewegungsform derselben darstellt.

Luft ist besonders dadurch charakterisiert, daß sie Atmung und Verbrennung unterhält. Ohne sie ist beides nicht möglich. So verlischt eine Kerze nach kurzer Zeit, wenn ihr nur ein beschränktes Luftquantum zur Verfügung steht. Es wird jedoch bei der Verbrennung nicht alle Luft verbraucht, sondern nur ein Teil, ein anderer bleibt unverändert zurück, ist aber zur Verbrennung nicht mehr geeignet. Dies zeigt sich durch folgenden Versuch: Wird Phosphor über Wasser in einer Glocke verbrannt, so verlischt er nach einiger Zeit. Der bleibende Gasrückstand ist auch zur Verbrennung einer Kerze ungeeignet.

Schon aus diesem einfachen Versuch dürfen wir mit Sicherheit schließen, daß die Luft aus zwei wesentlich voneinander verschiedenen Gasen besteht. Die genauesten Untersuchungen haben dies bestätigt. Die beiden Gase sind Sauerstoff, der $^1/_5$ des Ganzen beträgt und durch den die Luft ihre charakteristischen Eigenschaften erhält, und Stickstoff, der in der vierfachen Menge vorhanden, aber nur als Verdünnungsmittel für den Sauerstoff wirkt und bei der Verbrennung ohne Bedeutung ist.

Die Chemie verdankt dem Botaniker Rutherford und den Chemikern Priestley, Scheele und Lavoisier die nähere Kenntnis dieser Gase, und es ist uns jetzt sehr leicht, jedes im reinen Zustand darzustellen. Beides sind farb-, geruch- und geschmacklose Gase, aber wie verschieden verhalten

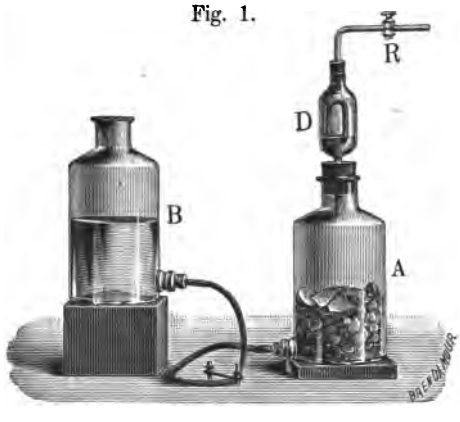
sie sich gegen brennende Körper! Im Sauerstoff entzündet sich ein glimmender Spahn. Schwefel, Phosphor usw. verbrennen darin mit viel größerem Glanz als in Luft, ja sogar Eisen läßt sich, wenn auch nur unter Anwendung eines Kunstgriffes, darin verbrennen. Im Stickstoff verlöschen fast alle brennenden Körper, er kann die Verbrennung nicht unterhalten. Mengen wir hier $^4/_5$ Volum Stickstoff mit $^1/_5$ Sauerstoff, so erhalten wir ein Gasgemisch, das sich durchaus wie Luft verhält, und wir dürfen daher Luft im wesentlichen als eine Mengung von Sauerstoff und Stickstoff betrachten; daneben enthält sie freilich auch kleine Quantitäten anderer Stoffe wie Kohlensäure, Wasserdampf, Ozon und die sogenannten Edelgase usw. Jedenfalls aber ist sie kein Element. Ebenso einfach läßt sich dies beim Wasser nachweisen.

Senden wir durch etwas angesäuertes Wasser einen elektrischen Strom, so findet an den Polen, d. h. an den Enden der metallischen Leitung, Gasentwicklung statt, und zwar entwickeln sich zwei verschiedene Gase, die man sehr leicht getrennt voneinander auffangen kann. Dabei findet man ohne weiteres, daß von dem einen Gas weit mehr entsteht als von dem anderen, und zwar, wie genaue Messungen ergeben, verhalten sich die Raumerfüllungen oder das Volum des einen zum anderen wie 1:2. Das weniger Raum einnehmende Gas ist uns bereits bekannt: es ist Sauerstoff, wie das Aufflammen des glimmenden Spahns beweist. Das andere aber führt den Namen Wasserstoff und besitzt ganz andere Eigenschaften. Es ist nämlich selbst brennbar. Sie werden dies hier nicht genau sehen können, weil die Flamme des Wasserstoffs kaum leuchtend ist. Ich zeige Ihnen das besser in folgender Art. Viele Metalle zerlegen das Wasser; Eisen, Zink und andere erst bei Glühtemperatur, während z. B. Natrium, das Metall des Kochsalzes, schon beim Zusammenbringen mit Wasser, dieses zerlegt. Dabei verbindet sich

der Sauerstoff des Wassers mit dem Natrium, und es wird nur ein Gas, der Wasserstoff, in Freiheit gesetzt, von dem wir so eine größere Menge erhalten können. Jetzt kann ich Ihnen auch die Brennbarkeit des Gases zeigen. Noch leichter können wir uns den Wasserstoff mit Hilfe dieses Apparates (Fig. 1) verschaffen, bei dem Zink verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt. Hier kann ich Ihnen auch den Nachweis führen, daß brennende Kerzen im Wasserstoff verlöschen.

Wasser ist also auch kein Element, sondern besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff. Mischt man aber die beiden Gase in dem Volumverhältnis, in dem sie aus dem Wasser entstanden sind, so erhalten wir kein Wasser. Dies ist eben keine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, sondern eine Verbindung beider. Der Unterschied ist ein sehr wesentlicher und soll Ihnen sofort deutlich werden.

Fig. 1.



Wir brauchen nur das Gemisch zu erhitzen, wenn auch nur einen Augenblick, also z. B. ein brennendes Streichholz daranzuhalten, so entsteht sofort Wasser, allein gleichzeitig entsteht eine Explosion, und zwar so heftiger Art, daß wir den Versuch in dieser Weise nicht ausführen dürfen; wir würden uns sonst in unmittelbare Lebensgefahr bringen, da die Scherben dieses Gefäßes uns erheblich verletzen könnten. Die Richtigkeit des Gesagten läßt sich aber doch demonstrieren, wenn man das Gemisch in äußerst dünnen Hüllen explodieren läßt.

Ich wähle dazu Seifenblasen, wobei natürlich keinerlei Gefahr ist.

Was die Ursache der Explosion betrifft, so erklärt sich diese sehr leicht. Bei dem Übergang des Wasserstoff- und Sauerstoffgemisches, des sogenannten Knallgases, in Wasser wird ein erhebliches Quantum Wärme in Freiheit gesetzt, welche das Gas plötzlich stark ausdehnt, während im nächsten Augenblick durch Fortleitung der Wärme und durch das Verschwinden des Gases, das sich in flüssiges Wasser verwandelt, ein luftleerer Raum entsteht, in den die umgebende Luft mit Gewalt einströmt. Daher die Lufterschütterung, die sich als Knall zu erkennen gibt. Bei der Art, wie wir bis jetzt die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff vor sich gehen ließen, waren die Mengen der beiden Gase so gering, daß ich Ihnen den Nachweis, daß hierbei wirklich Wasser entsteht, noch schuldig bin. Wir können aber auch größere Mengen der beiden Gase verbrennen, wenn wir sie nicht vorher mischen, sondern in getrennten Leitungen aus einer Spitze ausströmen lassen und dann entzünden, so daß immer nur kleine Mengen auf einmal verbrennen, aber eine kontinuierliche Flamme entsteht. Dies erreichen wir bei dieser kleinen Lampe Fig. 2 u. 3 auf folg. S., bei der im Innern die Sauerstoffleitung ist und in einer diese umgebenden Röhre der Wasserstoff zugeleitet wird. Letzteren entzünden wir zuerst und lassen dann Sauerstoff zutreten. Wir erhalten so eine Knallgasflamme, deren Produkt wir mit Hilfe einer Wasserpumpe in ein abgekühltes Rohr saugen, wo sich alsbald Wasser zeigen wird, daß ich so in größeren Mengen darstellen kann.

Nochmals kehre ich zu dem Unterschied zwischen dem Gemenge der beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff und ihrer Verbindung Wasser zurück. Derselbe ist wesentlich bedingt durch die Wärmeentwicklung, welche bei der Verbindung entsteht. Also auch hier spielt das erste

Fig. 2.

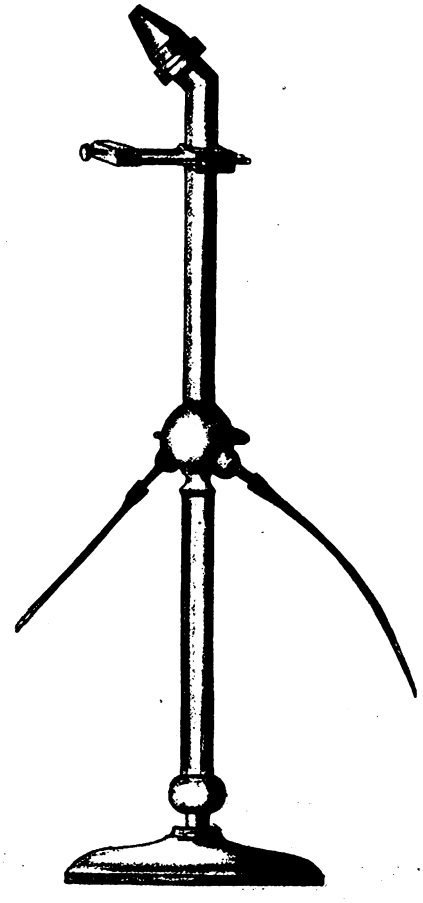


Fig. 3.

Aristotelische Element eine wichtige, ja sogar die wichtigste Rolle. Sobald dem Knallgasgemenge die nötige Wärmemenge entzogen ist, erhalten wir Wasser; führen wir diesem wieder dieselbe Wärme zu, so spaltet es sich in Wasserstoff und Sauerstoff. Um Ihnen einen besseren Begriff von der großen Wärmeentwicklung, die hier erfolgt, zu geben, zeige ich Ihnen noch einige Versuche mit der Knallgaslampe. (Schmelzen von Platin, Zerstäuben des Eisens, Drummond'sches Licht usw.)

Ich darf wohl zum Schluß noch einer allgemeinen Bemerkung Raum geben. — Sie haben gesehen, auf welche Abwege die Spekulation, selbst da, wo sie mit feiner Beobachtungsgabe gepaart ist, geraten kann, und daß der einzig sichere Weg der der methodischen Forschung ist. Sie werden daher begreifen, welchen naturwissenschaftlichen Wert die Philosophien über die letzten Probleme der Natur besitzen. Der Naturforscher, der weiß, wie viele Irrtümer er begeht, wenn er auch nur versucht, den kleinsten Schritt vorwärts zu gehen, lernt sich diesen Problemen gegenüber bescheiden, und ich glaube, daß diese ethische Seite der Naturforschung, dem Menschen über seine eigene Bedeutung, über den Wert seines Denkens die Augen zu öffnen, noch nicht genügend anerkannt ist. Gerade aber von diesem Gesichtspunkte aus möchte ich die vorhergehenden Erörterungen aufgefaßt sehen: nicht daß wir uns rühmen können, mehr zu wissen als Aristoteles, nein, daß es mehrerer Jahrtausende bedurfte, ehe wir auch in einer verhältnismäßig so einfachen Frage festen Grund und Boden fanden, das Ihnen zu zeigen, war meine Absicht — und ich meine, eben als erziehliches Moment wirkt die Naturforschung mehr als die Religion, denn diese

setzt den Menschen in den Mittelpunkt der Welt und denkt ihn sich als Gottes Ebenbild. Wir aber wissen, daß wir nur einen mittleren Trabanten einer der unzähligen Sonnen bewohnen, und daß wir dem Geist nicht gleichen können, den wir noch lange nicht begreifen.

Die
Spektralanalyse und ihre kosmischen Konsequenzen.

Rede,

gehalten am 5. März 1884 bei Antritt des Rektorates der Königlichen Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

Zum Neudruck mit einigen Anmerkungen versehen.

Hochgeehrte Versammlung! Der neue Rektor soll, so besagen die Statuten unserer Christian-Albrecht-Universität, durch eine öffentliche Rede dem Ehrenamt, das er übernimmt, einen besonderen, einen individuellen Stempel aufdrücken, indem er versucht, aus dem von ihm vertretenen wissenschaftlichen Gebiete ein Kapitel in verständlicher Form zur Darstellung zu bringen. Ich gestehe, daß dieser Pflicht zu genügen, mir nicht eben leicht erscheint. So populär auch jetzt die Naturwissenschaften sind, so gern Jeder ihren Wert anerkennt, so schwer er ihren Nutzen entbehren würde, so sind doch nur Wenige durch ihre allgemeine Vorbildung in der Lage, einem tiefer eindringenden chemischen Vortrage volles Verständnis entgegenzubringen. Die Schwierigkeit liegt meines Erachtens darin, daß wir unsere theoretischen Anschauungen auf dem Boden der Atomenlehre aufgebaut haben und daß gerade diese zu erfassen, dem Laien meist nicht möglich ist.

So war ich denn bemüht, ein Thema zu finden, daß Ihren Gedanken nicht die Fesseln der Vorstellung des Unendlich-Kleinen anlegt, vielmehr Ihrem Geist gestattet, weite Blicke zu tun in das Universum, einen Zusammenhang zu erkennen zwischen unserer kleinen Erde und der großen Welt, dem Kosmos, der neben ihr existiert, der ihr die Wege weist und dem sie entstammt.

Wohl müssen auch wir mit Faust bekennen, daß wir nicht wissen,

was die Welt
im Innersten zusammenhält,

doch ist es in neuerer Zeit möglich geworden mit Hilfe der einzigen Botschaft, die uns von dorten kommt, durch

die Untersuchung des Lichts, welches die uns umgebenden Weltkörper aussenden, das Dunkel, das über deren chemischer Natur Jahrtausende lang schwebte, aufzuhellen und eine Chemie des Himmels zu begründen. Die Großartigkeit der Erscheinungen, denen wir hier begegnen, ist staunenswert, die so erlangten Resultate sind überraschend. Sie werden es aber noch mehr dadurch, daß sie ein beredtes und glänzendes Zeugnis ausstellen dem menschlichen Geist, der unbeengt vom Raum und Zeit nicht nur fähig war, diese Tatsachen aufzufinden und zu ordnen, der es auch vermochte, den Ereignissen voraneilend, einen Gedanken zu fassen der weittragendsten Bedeutung, die Kosmogenese, welcher durch diese Entdeckungen zur vollen Würdigung gedieh und durch den diese Erscheinungen als ein ungeahntes und herrliches Beispiel des gesetzmäßigen Waltens in der Natur erkannt wurden. Gerade hier hat sich das Wort des Dichters bestätigt, der von dem Weisen sagt, daß er

> Sucht das vertraute Gesetz in des Zufalls grausenden Wundern,
> Sucht den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht.

So glaube ich denn hoffen zu können, Ihr Interesse zu fesseln, indem ich Ihnen einen Einblick in jene Untersuchungen gewähre, indem ich versuche, die Spanne Zeit, die Sie mir hier schenken wollen, zu verwenden auf eine Besprechung der kosmischen Konsequenzen der Spektralanalyse.

Freilich darf ich dabei nicht völlig absehen von der Methode selbst, welche zu diesen bemerkenswerten Resultaten geführt hat, doch glaube ich, mich hier auf das Wichtigste beschränken zu können, da ich voraussetzen darf, daß die Meisten von Ihnen schon Vorträge über diesen Gegenstand gehört und namentlich die damit zusammenhängenden schönen Versuche bereits gesehen haben.

Wenn ein Lichtstrahl aus einem Mittel in ein anderes eindringt, so wird seine Richtnng verändert, er wird ge-

brochen. Davon überzeugt man sich leicht durch Eintauchen eines geraden Stabes in Wasser, da dieser dann gebogen erscheint. Nun hat Newton im Jahre 1675 erkannt, daß die Größe dieser Brechung abhängig ist von der Natur des Lichtes, welches sie erleidet: verschiedenfarbige Strahlen werden nach räumlich verschiedenen Orten gebrochen und zwar werden die roten Strahlen am wenigsten von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt, die violetten am stärksten. — Wir haben alle Ursache, das Licht als eine schwingende Bewegung eines außerordentlich feinen und elastischen Mittels, des sogenannten Lichtäthers anzusehen, der alle Körper durchdringt und sogar den Weltraum vollständig erfüllt. Von der Geschwindigkeit dieser Schwingungen hängt die Farbe des Lichtes ab, am größten ist sie bei den violetten Strahlen, am geringsten bei den roten. Bei den letzteren führen die Ätherteilchen etwa 430 Billionen Schwingungen in der Sekunde aus, bei den ersteren etwa 750 Billionen. Diese verschiedenen Lichtstrahlen pflanzen sich im Raum wellenförmig mit gleicher Geschwindigkeit fort, und diese beträgt 299 000 km in der Sekunde. Daraus folgt, daß die Wellenlängen der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen verschieden groß sind, denn diese ergeben sich als Quotienten aus den Schwingungszahlen in die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Danach findet man die Wellenlänge für die roten Strahlen zu etwa 700 Millionstel mm, für die violetten zu etwa 400 Millionstel mm. Das Licht der kleinsten Wellenlänge hat demnach die größte Brechbarkeit und umgekehrt.

Newton's Entdeckung bestand in der Zerlegung oder Dispersion des weißen Lichtes. Indem er Sonnenlicht durch ein rundes Loch im Fensterladen auf ein dreiseitiges stark brechendes Stück Glas, welches Prisma genannt wird, fallen ließ, erhielt er auf einem dahinterliegenden Schirm ein Farbenland mit den bekannten sieben Regen-

bogenfarben in regelmäßiger Aufeinanderfolge und mit kontinuierlichen Übergängen, von Rot durch alle Nüancen zu Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violett. Das Prisma bewirkt eine doppelte Brechung und Dispersion. Das erste Mal beim Eintritt in das Glas, dann wieder beim Austritt in die Luft. Die beiden Brechungen addieren sich und man erhält eine größere Farbenzerstreuung. Newton nannte das Farbenband spectrum (von specere, sehen). Ein reines Spektrum, d. h. ein solches, bei welchem an einem bestimmten Ort nur Licht einer Wellenlänge, einer bestimmten Farbe, vorhanden ist, erhält man bei Spektralversuchen nur, wenn man auf das Prisma ein möglichst schmales, durch einen feinen Spalt erzeugtes Lichtbündel fallen läßt. Eine solche Anordnung, die noch durch Anwendung einer Linse zur Herstellung paralleler Strahlen und eines Fernrohres zur Vergrößerung des durch das Prisma erzeugten Spektrums versehen ist, nennt man einen Spektralapparat. Häufig ist der Spalt zur Hälfte durch ein Prisma bedeckt, durch welches Licht, aus einer seitlich aufgestellten Quelle stammend, durch Reflexion in den Apparat gelangt, so daß zwei Spektren übereinander gesehen werden, die eine direkte Vergleichung gestatten.

Derartige Apparate, welche übrigens noch mannigfach variiert und namentlich durch Anwendung vieler Prismen statt eines einzigen zur Erreichung einer starken Dispersion kompliziert werden können, sind vorzüglich zur Untersuchung von Licht verschiedener Herkunft geeignet. Die Schlüsse, welche sich daraus über die Natur der das Licht ausstrahlenden Körper ergeben haben, sind von weittragender Bedeutung. Eine ganze Wissenschaft, die Spektralanalyse, ist so entstanden und einige Resultate derselben bilden den Gegenstand meines Vortrages.

Hier mögen aber vor allem die Namen zweier deutscher Gelehrten, Gustav Kirchhoff und Robert Bunsen, hervorgehoben werden, welchen das unsterbliche Verdienst zu-

erkannt werden muß, die Methode selbst in ihrer Allgemeinheit begründet, und ihre Anwendung auf sehr verschiedene, und zwar die wichtigsten Gebiete bereits durchgeführt zu haben.

Das erste Ergebnis ihrer Spektraluntersuchungen darf dahin zusammengefaßt werden, daß das Licht, welches glühende feste und flüssige Körper ausstrahlen, ein kontinuierliches Spektrum liefert, d. h. ein Farbenband mit Lichtstrahlen jeder Art vom dunkelsten Rot bis zu dem äußersten Violett und somit alle Lichtgattungen, für welche unser Auge empfänglich ist. Im Gegensatz dazu steht das Spektrum des Lichtes eines glühenden Gases. In diesem finden sich nämlich nur einzelne helle Linien, voneinander durch dunkle Zwischenräume getrennt. Dies gilt übrigens nur, solange die Gase sich unter normalen Verhältnissen befinden. Werden dieselben durch starken Druck in einen dichteren Zustand versetzt, so geben auch sie, indem ihre sonst geringe Leuchtkraft beträchtlich zunimmt, zunächst durch Verbreiterung der Linien Bänder und schließlich ein kontinuierliches Spektrum. Darin liegt die Erklärung jenes Gegensatzes. Er ist bedingt durch die Dichtigkeit der leuchtenden Materie. Sind die kleinsten Teile des lichtgebenden Körpers einander sehr nahe, wie dies bei jeder festen und flüssigen Substanz oder einem stark komprimierten Gase vorausgesetzt werden muß, so werden die Schwingungen der einzelnen Teilchen durch die der Nachbarteilchen gestört, und es kommen sehr komplizierte Bewegungen zustande, welche bei der Zerlegung durch das Prisma Lichtstrahlen jeder Wellenlänge liefern. Sind dagegen, wie dies bei einem verdünnten Gase der Fall ist, die Teilchen des glühenden Körpers so weit voneinander entfernt, daß gegenseitige Bewegungsstörungen nicht oder nur ausnahmsweise eintreten, so sind die entstehenden Schwingungen viel einfacher und von der Natur jener Teilchen abhängig. Daher finden sich

im Spektrum nur einzelne Lichtstreifen, und diese sind durch die chemische Beschaffenheit des Gases veranlaßt, oder mit anderen Worten: jedes glühende Gas hat ein besonderes, ihm eigentümliches Spektrum. Die Lage oder Farbe und Wellenlänge, die Zahl und Verteilung jener hellen Linien sind bei verschiedenen Gasen verschieden, so daß die Gase an dem von ihnen im glühenden Zustand ausgegebenen Spektrum wieder erkannt werden können, während, wie schon hervorgehoben, alle festen und flüssigen Stoffe dasselbe Spektrum, nämlich ein kontinuierliches Farbenband liefern.

Dies bildet die Grundlage der terrestrischeu Spektralanalyse. Werden die Stoffe in Dampfform verwandelt, indem man sie entweder in einer Flamme erhitzt, oder indem man sie durch den elektrischen Funken oder im elektrischen Flammenbogen verflüchtigt, und beobachtet man das von denselben ausgestrahlte Licht im Spektralapparat, indem man es mit den Spektren bekannter Gase vergleicht, so erkennt man sofort die chemische Natur des untersuchten Körpers. Dabei ist wichtig, daß, falls darin zwei oder mehrere Stoffe vorkommen, die Spektren derselben sich einfach nebeneinander legen, so daß durch Bestimmung aller vorhandenen Spektrallinien und durch den Nachweis der Provenienz derselben, d. h. durch Feststellung der Übereinstimmung jeder einzelnen mit einer Linie bekannter Herkunft, eine vollständige qualitative Analyse jenes zur Untersuchung vorliegenden Körpers ausgeführt werden kann [1]).

Die Einfachheit und Fruchtbarkeit dieser Methode sind überraschend. So kann durch dieselbe noch $^1/_3$ Millionstel eines Milligramms Natrium leicht erkannt werden durch das Auftreten eines, oder bei stärkerer Dispersion

[1]) Neuerdings hat man Gründe, an der allgemeinen Richtigkeit dieses Satzes zu zweifeln.

von zwei dicht nebeneinander liegenden gelben Linien im Spektrum. Bei anderen Metallen ist die Empfindlichkeit allerdings etwas geringer.

Von hervorragender Wichtigkeit wurde die Methode, indem sie zur Entdeckung neuer Elemente führte. Cäsium und Rubidium wurden von Bunsen noch während der Ausarbeitung der Methode im Jahre 1860 aufgefunden. Crookes hat im folgenden Jahr durch spektralanalytische Untersuchung der Eisenkiese das Thallium entdeckt, das sich durch eine schöne grüne Linie auszeichnet. Reich und Richter fanden 1863 das Indium in den Freiberger Zinkblenden. Das Gallium wurde 1875 von Lecocq de Boisbaudran aufgefunden und das Scandium neuerdings von Nilson in Upsala. Und alle diese Entdeckungen wurden nur durch die Spektralanalyse möglich!

Aber trotz dieser Erfolge liegt die größte Bedeutung der Methode nicht nach der bisher behandelten Richtung, sondern nach einer anderen Seite, zu deren Besprechung ich mich nun wende.

Veranlassung zu diesen Forschungen gab die Untersuchung des Sonnenspektrums, welches sich wesentlich von den bisher besprochenen Spektren unterscheidet. Dasselbe besteht nämlich aus einem kontinuierlichen Lichtband, von dunkelen Linien durchzogen. Gesehen wurden solche zuerst von Wollaston, da er der Erste war, der sich bei Spektralversuchen eines feinen Spaltes bediente. Eine genauere Untersuchung und eine Messung der Lage d. h. Wellenlänge der auffallendsten dieser Linien verdanken wir dem Münchener Optiker Frauenhofer, und nach ihm werden heute noch diese Linien Frauenhofer'sche Linien genannt. Er hat schon im Jahre 1814 genaue Zeichnungen des Sonnenspektrums entworfen, offenbar von der richtigen Ansicht der großen Wichtigkeit dieses Gegenstandes ausgehend. Er hat auch schon bestimmt ausgesprochen, daß diese dunkelen Linien Folge einer Ab-

sorption seien, und zwar sucht er deren Ursache in der Sonne selbst. Er fand nämlich bei der Untersuchung des Spektrums von Fixsternen ähnliche Erscheinungen, auch wieder kontinuierliche von dunkelen Linien durchzogene Lichtbänder, aber die Lage dieser letzteren war jeweils verschieden. Und daraus zieht er den richtigen Schluß, daß nicht auf unserer Erde jene Absorption zustande kommen könne, die ja dann stets die gleiche sein müsse. Frauenhofer hat ferner beobachtet, daß die Lage oder Wellenlänge einer besonders dunkelen Linie, welche er durch den Buchstaben D bezeichnete, genau übereinstimmt mit der hellen gelben Linie im Spektrum der Natriumverbindungen.

Merkwürdigerweise haben diese ersten Keime der Chemie des Himmels lange Jahre geruht. Sie bedurften zu ihrer Entwicklung der Befruchtung durch den genialen Geist Kirchhoff's.

Auf einem Spaziergang, den dieser an einem herrlichen Sommerabend mit seinem Freunde Bunsen in der Umgebung Heidelbergs ausführte, vertieften sich Beide in das so häufig geschilderte, erhabene Schauspiel eines Sonnenuntergangs, der gerade dort von den Höhen der Bergstraße nach dem weiten und üppigen Rheintal einen bezaubernden Eindruck gewährt. Als das Gespräch wieder aufgenommen wurde, wandte sich dasselbe, beherrscht durch den mächtigen sinnlichen Eindruck, der Sonne zu, die Erinnerung an die geschilderten Untersuchungen Frauenhofer's wurde wachgerufen und sie beschlossen, daran anknüpfend zunächst die Richtigkeit jener Beobachtung zu konstatieren, wonach die D-Linien im Sonnenspektrum übereinstimmen mit den Natriumlinien, und dann womöglich dem Grund dieser Erscheinungen nachzuspüren.

Die Art und Weise, wie jene Koïnzidenz festgestellt wurde, wird für alle Zeiten in den Annalen der Wissenschaft denkwürdig bleiben. Der Beweis liegt in der so-

genannten Umkehrung, in der Verwandlung der dunkelen D-Linien in zwei helle gelbe Linien, und in der Umwandlung dieser hellen Natriumlinien in die dunkelen. Ich darf wohl diesen wichtigen Versuch in der Form anführen, in welcher er zuerst mitgeteilt ward. In seiner Abhandlung über das Sonnenspektrum sagt Kirchhoff:

„Um die mehrfach behauptete Koïnzidenz der Natriumlinien mit den Linien D des Sonnenspektrums auf die direkteste Weise zu prüfen, entwarf ich ein mäßig helles Sonnenspektrum und brachte dann vor den Spalt des Apparates eine Natriumflamme. Ich sah dabei die dunkelen Linien D sich in helle verwandeln. Die Bunsen'sche Lampe zeigte die Natriumlinien auf dem Sonnenspektrum mit einer nicht erwarteten Helligkeit. Um zu finden, wie weit die Lichtstärke des Sonnenspektrums sich steigern ließe, ohne daß die Natriumlinien dem Auge verschwänden, ließ ich den vollen Sonnenschein durch die Natriumflamme auf den Spalt fallen und sah da zu meiner Verwunderung die dunkelen Linien D in außerordentlicher Stärke hervortreten. Ich ersetzte das Licht der Sonne durch das Drummond'sche Licht (d. h. wie ich erläuternd hinzufüge, durch das Licht eines in der Knallgasflamme glühenden Kalkcylinders), dessen Spektrum wie das Spektrum eines jeden glühenden festen oder flüssigen Körpers keine dunkelen Linien hat. Wurde dieses Licht durch eine geeignete Kochsalzflamme geleitet, so zeigten sich in dem Spektrum dunkele Linien an den Orten der Natriumlinien. Dasselbe trat ein, wenn statt des glühenden Kalkcylinders ein Platindraht benutzt wurde, der durch die Flamme glühend gemacht und durch einen elektrischen Strom seinem Schmelzpunkt nahe gebracht war.

Diese Erscheinungen finden eine leichte Erklärung in der Annahme, daß eine Natriumflamme eine Absorption ausübt auf Strahlen von der Brechbarkeit derer, die sie selbst aussendet, für alle anderen aber ganz durchsichtig ist."

Die Wichtigkeit dieser Auseinandersetzungen liegt nicht nur in der Beschreibung jenes einfachen und fundamentalen Versuchs, sondern besonders in dem daraus hervorgehenden Schluß, daß die Natriumflamme, deren Licht nur aus jenen zwei dicht nebeneinanderliegenden Linien besteht, auch eben nur dieses Licht zurückhält, während Licht jeder anderen Brechbarkeit oder Wellenlänge ungehindert durch dieselbe hindurchgeht. Diese Übereinstimmung zwischen Absorptionsvermögen und Ausstrahlungs- oder Emissionsvermögen konnte nicht der Natriumflamme allein eigen sein, dem mußte eine allgemeine Eigenschaft der Materie zugrunde liegen, und Kirchhoff konnte wirklich das allgemeine Gesetz nicht nur aussprechen, sondern auch mathematisch beweisen.[1])

Zunächst zeigte es sich, daß die hellen Linien jedes anderen Metalls in ähnlicher Weise in dunkele Linien verwandelt werden können, indem man durch die betreffenden Dämpfe im glühenden Zustand Sonnenstrahlen hindurchfallen läßt. In dem dann entstehenden Sonnenspektrum zeigen sich an den Stellen dunkele Linien, wo sonst die hellen Linien jenes Metalls sichtbar sind, so daß also immer wieder die Verminderung der Lichtintensität gerade diejenigen Stellen des Spektrums trifft, welche übereinstimmen mit Strahlen der Brechbarkeit, wie sie der betreffende glühende Metalldampf aussendet.

Das allgemeine Gesetz aber, für das die eben beschriebenen Erscheinungen nur spezielle Fälle sind, lautet dahin, daß

„Für jede Strahlengattung das Verhältnis zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen für alle Körper das Gleiche ist bei derselben Temperatur".

[1]) Dieser Beweis gilt allerdings nur für Temperaturstrahlung, während es für Gase heute ziemlich festgestellt ist, daß ihre Emission als eine Folge chemischer Reaktionen betrachtet werden muß. Trotzdem scheint das Kirchhoff'sche Gesetz auch hier wenigstens qualitativ zu gelten.

Dieser Satz gilt nicht nur für Lichtstrahlen, sondern auch für Wärmestrahlen und in ähnlicher Weise für jede Art schwingender Bewegung, daher auch für die Schallwellen. Er gibt die Erklärung für die bekannte Tatsache des Mittönens, welche Sie wohl schon häufig Gelegenheit hatten zu beobachten. Eine sehr einfache Form des Versuchs besteht darin, daß man einen Ton in das Klavier hineinsingt und gleichzeitig die Dämpfung aufhebt. Man hört dann deutlich denselben Ton als schwaches Echo aus dem Instrument hervorklingen. Die Saite, welche auf den betreffenden Ton abgestimmt ist, wird in Mitschwingung versetzt, und dies kann nur durch die lebendige Kraft des gesungenen Tones vollbracht worden sein. Diese selbst erleidet mithin eine Schwächung, jener Absorption des gelben Lichtes vergleichbar, welches eine Natriumflamme passiert.

Kehren wir zu dem Sonnenspektrum zurück, so haben wir offenbar eine Möglichkeit der Erklärung für die darin vorkommenden dunkelen Frauenhofer'schen Linien gewonnen: sie können nämlich infolge einer Absorption durch Dämpfe entstehen, und zwar muß sich die chemische Natur dieser Dämpfe durch Messung der Lage dieser dunkelen Linien oder durch Feststellung ihrer Übereinstimmung mit den hellen Spektrallinien gewisser Elemente ergeben. So ward Kirchhoff zu einer genauen Erforschung des Sonnenspektrums geführt, die nach ihm von keiner geringeren Wichtigkeit wie die Untersuchung des Fixsternhimmels ist. Wir besitzen von ihm Tafeln, die sich über den größten Teil des sichtbaren Sonnenspektrums ausdehnen und in welchen er etwa 700 Linien verzeichnete. Die fehlenden Teile sind von Hoffmann und Angström untersucht worden. Später hat man auch die Photographie für diese Zwecke dienstbar gemacht, und ein Vergleich der Kirchhoff'schen und Angström'schen Zeichnungen mit Rutherford's Photographie zeigt eine überraschende Übereinstimmung, und

liefert dadurch den Beweis der Genauigkeit und Sorgfalt, mit der diese Untersuchungen ausgeführt sind.

Viele dieser Linien sind in ihrer Wellenlänge genau übereinstimmend mit hellen Metalllinien erkannt worden, wie dies schon oben für die D- und die Natriumlinien erwähnt wurde. Kirchhoff, der auch hier wieder bahnbrechend gewesen ist, hat eine solche Koïnzidenz für die Linien des Calciums, Magnesiums, Eisens, Chroms und Nickels erwiesen, für Kupfer, Barium und Zink wahrscheinlich gemacht. Ganz speziell hat er sich mit den Eisenlinien beschäftigt und nachgewiesen, daß 60 Eisenlinien mit dunkelen Frauenhofer'schen Linien übereinstimmen. Er berechnet daraus die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Zusammenfallen nur ein zufälliges sei, als ein Trilliontel, d. h. sie ist von 0 kaum verschieden. Wir dürfen umsomehr diese Wahrscheinlichkeit als ausgeschlossen ansehen, als von Angström und Thalén die Koïnzidenz von 460 Eisenlinien mit Frauenhofer'schen Linien erkannt wurde und Kirchhoff darauf hinweist, wie diese Möglichkeit weiter dadurch verringert werde, daß, je heller eine Eisenlinie, desto dunkeler der Regel nach die ihr entsprechende Linie im Sonnenspektrum ist. Als einzige Ursache für diese Koïnzidenzen bleibt nach Kirchhoff nur die Annahme, daß die von der Sonne ausgesandten Lichtstrahlen durch Eisendämpfe hindurchgegangen sind und hier eine Absorption erlitten haben. Diese Annahme erscheint daher notwendig. Ganz selbstverständlich ist es, daß Ähnliches auch für die Dämpfe der anderen Elemente gilt, deren Spektrallinien mit Frauenhofer'schen Linien zusammenfallen.

Daß nun aber diese absorbierende Dampfatmosphäre auf der Sonne sich findet, darüber kann kein Zweifel bestehen, und die dagegen erhobenen Einwände dürfen als beseitigt gelten.

Auf die Gesamtheit dieser Erscheinungen baut Kirchhoff seine Hypothese über die Konstitution der Sonne, die

nach ihm aus einem festen oder tropfbar flüssigen, in der höchsten Glühhitze befindlichen Kern[1]) besteht, der umgeben ist von einer Atmosphäre von etwas geringerer Temperatur. In dieser Atmosphäre, der sogenannten Photospäre, welche die oben schon genannten Elemente in Gasform enthalten muß, findet jene Lichtabsorption statt, welche das Auftreten der Frauenhofer'schen Linien veranlaßt.

Die Ansicht, daß die Sonne ein glühender Körper sei, ist übrigens eine sehr alte und schon von griechischen Philosophen ausgesprochen worden. Damit im Zusammenhang hat Galilei die Sonnenflecken als Wolkenbildungen aufgefaßt. Im vorigen Jahrhundert aber haben die Astronomen geglaubt, diese Hypothese durch eine andere ersetzen zu müssen, um gewisse Veränderungen zu erklären, welche sie bei genauer und andauernder Beobachtung der Sonnenflecken wahrnahmen. Wilson in Glasgow glaubte danach die Flecken für Vertiefungen halten zu sollen, welche einen Einblick auf den dunkelen Sonnenkörper gestatteten, und ihm schloß sich William Herschel an, welcher diese Ansicht weiter ausbildete. Dieselbe scheint dann von den meisten Astronomen adoptiert worden zu sein, wenigstens spricht sich Arago dahin aus, und erklärt die Sonne als einen dunkelen Körper, der zunächst von einer undurchsichtigen Hülle eingeschlossen sei; auf diese folge eine leuchtende Atmosphäre, die selbst wieder von einer durchsichtigen Atmosphäre umgeben sei. Die Flecken sollten durch Öffnungen in den durchsichtigen und leuchtenden Atmosphären entstehen, durch welche der dunkele Sonnenkörper sichtbar wird.

---

[1]) Auf die neueren Ansichten, die Konstitution der Sonne betreffend, welche davon ausgehen, daß die Sonnentemperatur über der kritischen Temperatur (vgl. Vortrag 5) ihrer Bestandteile liegt, so daß sie nicht flüssig sein kann und der Sonnenrand nur als eine Art Fatamorgana erscheint, soll hier nicht eingegangen werden.

Zu einer solchen physikalisch unmöglichen Ansicht hatte man sich also, um eine Beobachtung erklären zu können, verstiegen! Ein frappantes Beispiel, zu welchen Verirrungen der rohe Empirismus und die Einseitigkeit selbst hervorragende Männer der Wissenschaft verleiten können. Dieses Kartenhaus spekulativer Spitzfindigkeit fiel zusammen, als Kirchhoff die einfachsten und fundamentalen Sätze der Wärmelehre darauf stellte. Auch konnte er zeigen, daß die Sonnenflecken und die Art ihrer Veränderung bei seiner Ansicht über die Konstitution der Sonne verständlich sind, ja daß sie es dann eigentlich erst werden. Kirchhoff sagt darüber das folgende:

„In der Atmosphäre der Sonne müssen ähnliche Vorgänge wie in der unseren stattfinden; lokale Temperaturerniedrigungen müssen dort wie hier die Veranlassung zur Wolkenbildung geben; nur werden die Sonnenwolken ihrer chemischen Beschaffenheit nach von den unserigen verschieden sein. Wenn eine Wolke dort sich gebildet hat, so werden alle über derselben liegenden Teile der Atmosphäre abgekühlt werden, weil ihnen ein Teil der Wärmestrahlen, welche der glühende Sonnenkörper ihnen vorher zusandte, durch die Wolke entzogen wird. Diese Abkühlung wird um so bedeutender sein, je dichter und größer die Wolke ist, und dabei erheblicher sein für diejenigen Punkte, die nahe über der Wolke liegen als für die höheren. Eine Folge davon muß sein, daß die Wolke mit beschleunigter Geschwindigkeit von oben her anwächst und kälter wird. Ihre Temperatur sinkt unter die Glühhitze, sie wird undurchsichtig und bildet den Kern eines Sonnenfleckes."

Er geht dann weiter darauf ein, wie durch diese Temperaturerniedrigungen Strömungen in der Photosphäre, unseren Winden vergleichbar, entstehen werden, und wie der Verfolg dieser Erscheinungen Phänomene hervorruft, welche übereinstimmen mit den Beobachtungen von Wilson.

Diese Ansichten haben durch neuere Untersuchungen Bestätigung gefunden. Sie sind sogar in unerwarteter, überraschender Weise erweitert und vervollständigt worden durch die Aufklärung der Erscheinungen, welche unter dem Namen der Protuberanzen den Astronomen schon längere Zeit bekannt waren.

Ehe wir uns aber diesem Gegenstand zuwenden, sei es noch gestattet, über weitere Forschungen zu berichten, welche die Aufklärung der chemischen Natur der Sonne bezweckten, d. h. den Nachweis anderer als der bereits genannten Elemente auf der Sonne erbrachten.

Die Methode war etwa dieselbe, welche auch Kirchhoff zur Lösung dieses wichtigen Problems benutzte. Immerhin sind aber wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Unter diesen möchte ich hier einer etwas veränderten Form von Spektralbeobachtungen gedenken, welche unter dem Namen der analysierenden Methode, der älteren Form der sogenannten integrierenden Methode gegenübergestellt werden kann. Jene rührt von Lockyer her, einem der fruchtbarsten und kühnsten unter den neueren Forschern auf diesem Gebiet. Während früher, wenn es sich z. B. darum handelte, das Spektrum eines durch den elektrischen Flammenbogen verflüchtigten Metalls zu beobachten, der Spalt des Spektralapparates von diesem direkt erleuchtet und parallel der Richtung des Bogens gestellt wurde, wodurch jeder Teil des Spalts von jedem Teil des Bogens Licht erhält, entwirft Lockyer von den zu untersuchenden Gegenständen mittels einer Linse ein Bild auf dem Spalt, der im Brennpunkt der Linse steht, und dreht den Spalt senkrecht zu der vorhin genannten Lage. Dadurch empfängt der mittlere Teil des Spalts sein Licht nur aus der Achse des elektrischen Flammenbogens, während die oberen und unteren Teile des Spalts von den seitlichen Teilen des Bogenlichtes erleuchtet werden. Die dann beobachtete Erscheinung ist eine eigentümliche. Freilich

sieht man auch hier wieder helle Linien auf dunkelem Grund, darunter sind aber einige lang und andere kurz. Offenbar ist dies wesentlich eine Folge der verschiedenen Temperaturen, welche verschiedene Teile des Flammenbogens zeigen. Die kurzen Linien entsprechen Lichtstrahlen, welche von dem Metall nur bei den höchsten Temperaturen ausgegeben werden, während die langen Linien auch bei weniger hohen Temperaturen sichtbar sind. Wir analysieren hier offenbar die verschiedenen Teile des Flammenbogens, während das Spektrum sonst nur Rechenschaft über die Natur des betreffenden Objektes, als Ganzes aufgefaßt, gibt.

Diese Methode hat sich nicht nur für die genannten Zwecke bewährt, sie leistete auch ganz wesentliche Dienste bei der weiteren Untersuchung der Sonne, so daß ich noch darauf zurückkommen werde.

Hier möge nun eine Aufzählung aller derjenigen Elemente Platz finden, welche außer den schon genannten auf der Sonne nachgewiesen sind. Dahin gehören:

Wasserstoff, Kobalt, Mangan, Titan, Aluminium, Strontium, Blei, Cadmium, Cerium, Uran, Kalium, Palladium, Vanadium und Molybdän. Wahrscheinlich ist ferner die Anwesenheit von Indium, Lithium, Rubidium, Cäsium, Wismuth, Zinn, Beryllium und Lanthan. Zweifelhaft bleiben vorläufig noch die wichtigen Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Man hat also von den uns bekannten 76 Elementen etwa ein Drittel auch auf der Sonne vorkommend nachgewiesen.[1])

Damit ist freilich noch nicht das Auftreten aller Frauenhofer'schen Linien erklärt. Es bleiben noch viele übrig, deren Lage nicht mit bekannten Linien in Übereinstimmung gebracht werden konnte. Einige derselben sind

---

[1]) Inzwischen sind noch viele andere Elemente, auch Kohlenstoff und Stickstoff auf der Sonne nachgewiesen worden.

allerdings als sogenannte terrestrische Linien erkannt, d. h. sie rühren von einer Absorption durch unsere irdische Atmosphäre her und werden vorzüglich durch den darin vorhandenen Wasserdampf hervorgebracht. Der Ursprung anderer Linien, welche bestimmt der Sonnenatmosphäre zugehören, bleibt zweifelhaft. Man könnte zwar behaupten, daß auch sie durch die Dämpfe der schon genannten Elemente hervorgerufen werden, indem diese bei der weit höheren Temperatur der Sonne noch Linien liefern, welche bei unseren höchsten Temperaturen nicht vorhanden sind. Vielleicht aber gehören sie auch Elementen zu, die auf der Erde nicht vorkommen oder wenigstens vorläufig noch nicht bekannt sind.

Weitere Forschungen über die Sonne wurden durch Beobachtungen angeregt, welche bei Gelegenheit von Sonnenfinsternissen angestellt wurden. Den Astronomen war schon lange aufgefallen, daß, wenn die Sonnenscheibe durch den Mond bedeckt und abgeblendet ist, hinter demselben ein rötlicher Rand sichtbar wird. Genauere Untersuchungen, etwa aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts, haben gezeigt, daß in diesen Rand wolkenartige Bildungen hineinragen, die selbst in der kurzen Zeit ihrer Beobachtung, d. h. während der Dauer der totalen Finsternis, von sehr wechselnder Gestalt erscheinen. Jenen rötlichen Rand nennt man heute Chromosphäre, die wolkenartigen Bildungen wurden als Auswüchse, als Protuberanzen, bezeichnet. Über die Natur beider gelangte man zu keiner klaren Vorstellung vor der Anwendung des Spektroskops in der Astronomie. Die Hoffnung aber, durch dasselbe Aufschlüsse über diese merkwürdigen Erscheinungen zu erhalten, war eine allgemein empfundene, und von allen gebildeten Nationen wurden deshalb Expeditionen ausgerüstet, um die am 18. August 1868 erwartete totale Sonnenfinsternis für diesen Zweck nutzbar zu machen. Die zur Beobachtung vorzugsweise geeignete Zone er-

streckte sich von Aden durch die südlichen Teile Asiens, über Hindostan, Malakka, Borneo, Celebes, und fünf Expeditionen wurden nach diesen Gegenden ausgesandt. Die wichtigste derselben, die französische, wählte Guntoor in Hindostan als Standort. Ihr Führer war der durch Spektraluntersuchungen bereits bekannte Physiker Janssen, und ihm gelang es während der Verfinsterung eine Protuberanz spektralanalytisch zu beobachten. Er sah ein aus mehreren hellen Linien bestehendes Spektrum und daran erkannte er, daß es sich um ein durch glühendes Gas erzeugtes Phänomen handelte. Er konnte sogar aus der Lage der auffallendsten dieser Linien den Schluß ziehen, daß diese Gase hauptsächlich aus Wasserstoff bestanden. Immerhin war die ihm zur Beobachtung bleibende Zeit nur eine sehr kurze, zu einer genauen Untersuchung der Erscheinung nicht hinreichende; doch von einem glühenden Eifer für die Lösung des Problems beseelt, ahnte er während der Beobachtung, in dem Moment der höchsten geistigen Erregung und Anspannung, die Möglichkeit, die Protuberanzen auch ohne Sonnenfinsternis beobachten zu können. „Je reverrai ces lignes là!“ rief er aus, als das Wiedererscheinen des Sonnenballes seine Beobachtungen unterbrach. Und wirklich wurde es ihm alsbald möglich, das Spektrum der Protuberanzen auch bei vollem Sonnenlicht zu sehen.

Als seine telegraphischen Berichte im Oktober nach Paris kamen, hatte die französische Akademie gleichzeitig Nachricht von Lockyer erhalten, dem es auch, und zwar durch Anwendung der von ihm schon erwähnten Methode gelungen war, das Spektrum der Protuberanzen zu sehen.

Die Möglichkeit, Chromosphäre und Protuberanzen während voller Sonnenbeleuchtung spektroskopisch zu beobachten, obgleich das Licht der Sonne sehr viel intensiver ist als das dieser Gasschichten, so daß eine teleskopische Erkennung der Chromosphäre bei Sonnenlicht

unmöglich ist, beruht wesentlich darauf, daß das Sonnenlicht ein kontinuierliches Spektrum liefert, dies Licht also namentlich bei Anwendung vieler Prismen auf einen sehr großen Raum ausgedehnt und daher an jeder einzelnen Stelle stark geschwächt werden kann. Dies gilt nicht für Chromosphäre und Protuberanzen, die nur einzelne helle Linien im Spektrum geben und daher trotz starker Dispersion an den betreffenden Stellen die Linien mit unveränderter Helligkeit zeigen. Namentlich aber wird die Beobachtung von Chromosphäre und Protuberanzen erleichtert, wenn man eine starke Dispersion mit Lockyer's oben besprochener analytischer Methode kombiniert, wenn man also durch eine Linse ein Sonnenbild auf dem Spalt entwirft, diesen dazu radial stellt und zwar so, daß ein Teil desselben über den sichtbaren Sonnenrand hinausragt. Es wird dann dieser Teil des Spalts nur Licht von den die Sonne umgebenden Gashüllen erhalten, und man sieht über dem Sonnenspektrum das Spektrum der Chromosphäre und der Protuberanzen.

So ist es möglich geworden, die Natur dieser merkwürdigen Erscheinungen aufzuklären: wir wissen jetzt, daß die Chromosphäre eine etwa 8000 km hohe glühende Schicht von Gasen ist, unter denen der Wasserstoff vorherrscht. Die Chromosphäre darf daher als Fortsetzung der Photosphäre gedacht werden. Über der letzteren schwebt als leichtestes Element der Wasserstoff. — Die Protuberanzen aber sind eruptive Erscheinungen, bei denen die Metalldämpfe der Photosphäre plötzlich in die Chromosphäre und weit über dieselbe hinaus geschleudert werden. Die Ursachen davon sind offenbar Strömungen in der Sonnenatmosphäre, gegen welche unsere stärksten Orkane und Tornado als sanfte Winde erscheinen und welche, wie sich hieraus ergibt und wie es auch durch direkte Beobachtung bestätigt werden konnte, mit der Bildung der Sonnenflecken in direktem Zusammenhang stehen. Die

ganze Erscheinung darf als ein Sonnengewitter angesprochen werden: lokale Abkühlungen bewirken Verdichtungen oder Wolkenbildungen, welche wir als Sonnenflecken sehen. Die Stürme, welche durch die Temperatur- und Druckveränderungen veranlaßt werden, führen von den schweren Metalldämpfen der Photosphäre in die Chromosphäre hinauf und pflanzen sich in dieser fort, so daß der Wasserstoff bis 100000 km hoch geschleudert wird und uns als Protuberanz erscheint.

Die Erkenntnis dieser Vorgänge ist wesentlich dadurch vermehrt worden, daß es gelang, die Form der Protuberanzen zu beobachten und zu photographieren und, was noch viel wunderbarer erscheint, daß es sogar möglich geworden ist, die Geschwindigkeiten zu bestimmen, mit welcher der Wasserstoff in die Höhe geschleudert wird.

Sehr bald nach den Entdeckungen von Janssen und Lockyer über die Natur der Protuberanzen bemühten sich die Astrophysiker, auch die Gestalt dieser Erscheinungen zu beobachten. Eine Reihe von Vorschlägen in dieser Hinsicht ist von Zöllner ausgegangen, doch ist Huggins unstreitig der Erste, der eine praktische Lösung des Problems fand. Er erreichte das Ziel dadurch, daß er das Telespektroskop zunächst auf eine Protuberanzlinie einstellte und dann den Spalt weit öffnete, das Sonnenlicht aber durch ein rubinrotes Glas abblendete. Statt des letzteren Mittels kann man, wie Zöllner zeigte, auch eine starke Dispersion, d. h. einen Apparat mit vielen Prismen anwenden, wodurch, wie schon ausgeführt, das Sonnenspektrum bedeutend geschwächt wird und die Protuberanzen sichtbar werden. Diese merkwürdigen Bildungen erscheinen dann je nach der Linie, auf welche das Instrument eingestellt ist, in anderer Farbe, aber in wesentlich derselben Gestalt. Am ehesten sind sie wohl den aus tätigen Vulkanen aufschlagenden Flammen vergleichbar, in einzelnen Fällen sind es wolkenartige Gebilde. Charakteristisch

aber und für ihre Deutung sehr wichtig sind die zuweilen plötzlich eintretenden Veränderungen ihrer Form, wodurch die Auffassung über ihre Natur eine weitere Bestätigung erhält.

Die Möglichkeit, die Bewegungen dieser kolossalen Gaseruptionen zu bestimmen, beruht auf einem Prinzip, welches von Doppler schon im Jahre 1841 ausgesprochen und nach ihm benannt wurde.

Wenn der Mittelpunkt einer sich wellenförmig fortpflanzenden Bewegung selbst bewegt ist und zwar mit einer gegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle nicht zu vernachlässigenden Geschwindigkeit, so wird ein Beobachter, dem sich infolgedessen der Wellenmittelpunkt nähert, in der Zeiteinheit mehr Wellen erhalten, als bei ruhendem Wellenmittelpunkt, und in diesem letzteren Falle mehr, als wenn derselbe sich von dem Beobachter entfernt. Dallot konnte die Richtigkeit des Satzes für Schallschwingungen direkt bestätigen, indem er einen Trompeter auf eine Lokomotive setzte und die Tonhöhe während der Bewegung der Lokomotive beobachtete. Näherte sich dieselbe, so ward der Ton höher, während er tiefer wurde, als die Lokomotive mit dem Trompeter davonfuhr. Ganz ähnliches gilt auch für das Licht, was von Huggins zuerst zur Bestimmung der Fixsternbewegungen verwertet wurde, nachdem Mach in Prag 1860 darauf hingewiesen hatte, daß die Bewegung eines leuchtenden Körpers im Spektroskop dadurch zur Anschauung kommen müsse, daß sich die Brechbarkeit einer bestimmten Linie, also ihre Lage im Spektrum verändere. Denn in der Tat ist die Brechbarkeit durch die Zahl der Schwingungen oder Wellen bedingt und nimmt mit dieser zu. Es muß also eine bestimmte Linie nach dem Violett hin verschoben werden, falls sich der leuchtende Körper mit genügender Geschwindigkeit dem Spektroskop nähert, und sie muß nach dem roten Ende zu verschoben werden, wenn sich die

Lichtquelle entfernt. Dadurch ergibt sich die Erklärung für die merkwürdigen Verschiebungen und Verzerrungen, welche namentlich Lockyer an einer der Wasserstofflinien, der sogenannten F-Linie bei dem Protuberanzenspektrum beobachtete. Diese hat bei heftigen Sonnenstürmen durchaus nicht die Form einer geraden Linie, sondern erscheint hin und her gebogen. Die Messung der Linienverschiebung kann zur Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Gasstürme dienen, welche auf diese Weise bis zu 180 km in der Sekunde gefunden wurde. Bisweilen zeigt die Verschiebung der F-Linie an dem einen Rande der Protuberanz eine Annäherung, an dem anderen Rande aber eine Entfernung des Gasstroms an, so daß wir daraus auf einen Drehsturm oder einen Zyklon schließen müssen.

Fassen wir das hier Vorgetragene, die Konstitution der Sonne betreffende, nochmals kurz zusammen, so besteht die Hauptmasse dieses Himmelskörpers aus einer glühend-flüssigen Kugel von enormer Temperatur, auf deren Oberfläche lebhafte Verdampfung aller Elemente stattfindet, von denen jedenfalls ein großer Teil mit unseren terrestrischen Elementen übereinstimmt. Die so entstehende glühende Gasschicht bildet die Photosphäre, deren Lichtabsorption die Entstehung der Fraunhofer'schen Linien bedingt. Über dieser spezifisch schweren Gasschicht schwebt eine viel weniger dichte Schicht von Gasen, welche Chromosphäre genannt wird. Durch Gleichgewichtsstörungen der verschiedensten Art entstehen die Sonnengewitter, deren Folgen die Sonnenflecken und die Protuberanzen sind. Dabei werden die schweren Metalldämpfe und namentlich der Wasserstoff oft weit und mit ungeheuerer Geschwindigkeit über die Chromosphäre hinausgeschleudert. Diese Eruptionen sind gewiß von furchtbarem Getöse begleitet, und es ist nicht ohne Interresse zu erfahren, daß Graham Bell, der bekannte Erfinder des Telephons, mit Hilfe seines noch wenig verwerteten

Photophons, freilich ohne Erfolg, versuchte, diesen Donner zu hören. — Als höchste Schicht über der Sonne bleibt dann noch die Korona zu erwähnen, welche aus einem strahlenförmigen Kranz von enormer Ausdehnung besteht, bei jeder totalen Sonnenfinsternis sichtbar wird und durch ihre wechselnde Gestalt der ganzen Erscheinung einen so besonderen Reiz verleiht. Auch die Korona besteht aus glühenden Gasen, offenbar in sehr verdünntem Zustande. Wasserstoff kommt darin vor, doch auch noch ein anderes Gas, das durch eine besondere grüne und eine intensive gelbe Linie charakterisiert ist, über dessen chemische Natur wir aber noch nichts wissen.[1])

Den Resultaten der spektroskopischen Untersuchung der Sonne habe ich hier einen breiten Raum gegönnt, der durch die große Wichtigkeit des Himmelskörpers für uns gerechtfertigt wird. Kürzer darf ich mich fassen hinsichtlich der Erforschung anderer Gestirne, über deren Natur auch bemerkenswerte Aufschlüsse erlangt wurden.

Für den Mond und die Planeten ward zunächst bestätigt, was die Astronomen längst festgestellt hatten, daß sie nur mit geborgtem, mit reflektiertem Sonnenlicht leuchten. Ferner konnte von neuem konstatiert werden, daß der Mond keine Atmosphäre, keine gasförmige Hülle besitzt. Anders bei den Planeten, von denen jedenfalls der Mars, der Jupiter und der Saturn von Atmosphären umgeben sind, deren Zusammensetzung mit unserer irdischen Atmosphäre bis zu einem gewissen Grade übereinstimmt und wie diese Wasserdampf enthält. Wir finden also in diesen, unserer Erde nächstverwandten, Weltkörpern sehr ähnliche Verhältnisse vor: es sind an und für sich dunkele und kalte Massen, welche ihr Licht und ihre Wärme

---

1) Inzwischen ist dieses Gas auch auf der Erde entdeckt und nachgewiesen worden, daß es mit dem Helium in der Luft identisch ist.

unserem gemeinschaftlichen Centralkörper, der Sonne, verdanken.

Von viel größerer Wichtigkeit ist das Spektroskop zur Untersuchung der Fixsterne geworden. Daß hier der Anwendung der Methode große, zunächst unüberwindbar scheinende Schwierigkeiten entgegenstanden, bedarf kaum der Erwähnung. Handelte es sich doch hier um die Analyse des Lichtes eines sehr lichtschwachen, selbst für das Teleskop nur als Punkt erscheinenden Objekts, dessen Spektrum also nur eine Lichtlinie ist, bei der nicht einmal die Farbenunterschiede bestimmt wahrnehmbar sind. Doch auch hier haben menschlicher Scharfsinn und rastloser Eifer die Wege geebnet. Huggins und Pater Secchi haben hier die ersten Lorbeeren gepflückt, später haben sich viele Andere, namentlich auch der Bootkamper Astronom Vogel an diesen wichtigen und schwierigen Untersuchungen beteiligt, so daß jetzt das Spektrum vieler Fixsterne bekannt ist.

Durch diese Forschungen hat sich ergeben, daß übereinstimmend mit älteren Ansichten die Fixsterne als Sonnen aufzufassen sind: glühende Körper mit gasigen Hüllen, Photosphären, meist auch Chromosphären. Wir finden nämlich auch hier von schwarzen Linien durchfurchte kontinuierliche Spektra, nur daß die Lage der dunkelen Linien durchaus nicht immer dieselbe und nicht identisch ist mit den Fraunhofer'schen Linien. Doch finden sich auch auf den Fixsternen uns bekannte Elemente. So hat man im Aldebaran und in α Orionis Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Wismut, Tellur und Antimon gefunden, auf dem Aldebaran außerdem Quecksilber, was auf der Beteigeuze nicht vorzukommen scheint. Die meisten Fixsterne enthalten Wasserstoff. Hervorgehoben zu werden verdient weiter, daß die Untersuchung der gelben und namentlich der roten Sterne zu der Ansicht geführt hat, daß diese eine weit niedrigere Temperatur besitzen als

die Sonne, denn in ihrem Spektrum finden sich nicht nur Absorptionslinien, sondern dunkele Bänder, wie man sie hell bei glühenden Gasen niedriger Temperatur beobachtet hat.

Folgenschwer ist auch die Untersuchung neuer und temporäer Sterne geworden. Schon aus alten Überlieferungen ist bekannt, daß bisweilen Sterne auftauchen, die an Helligkeit unsere schönsten Fixsterne erreichen oder gar übertreffen, um nach einiger Zeit wieder spurlos zu verschwinden. Berühmte Beispiele dieser Art sind von Tycho Brahe und Kepler beobachtet. Hier erreichten die Sterne den Glanz des Jupiter oder gar der Venus. Huggins hat im Jahre 1866 einen solchen Stern spektroskopisch untersucht und während der Zeit seiner größten Helligkeit neben dem gewöhnlichen Fixsternspektrum noch vier auffallend helle Linien gefunden, die sich bei näherer Untersuchung als dem Wasserstoff zugehörig herausstellten, deren Helligkeit aber mit dem Schwinden des Sterns wesentlich abnahm. Bei späteren Beobachtungen ähnlicher Erscheinungen konnten neben den Wasserstofflinien auch die hellen Linien von anderen Elementen, wie von Stickstoff, Magnesium u. s. f., konstatiert werden, die aber auch wieder nach wenigen Monaten verschwunden waren. Als Erklärung für diese Tatsachen darf wohl angenommen werden, daß hier Himmelskörper gesehen wurden, deren Temperatur verhältnismäßig niedrig ist, so daß sie unter normalen Verhältnissen kaum sichtbar sind, oder doch nur als Sterne zehnter oder zwölfter Größe beobachtet werden. Durch chemische Prozesse, hervorgerufen durch das Verbindungsbestreben der Elemente, entstehen plötzlich starke Wärmeentwicklungen. Der Wasserstoff und andere, in der Atmosphäre des Sterns vorkommende Elemente werden in lebhaftes Glühen versetzt und bedingen das Aufleuchten des Sterns. Bald aber ist der Wärmevorrat durch Aus-

strahlung verbraucht, und der Stern sinkt wieder in das frühere Dunkel zurück.

Hier bei den Fixsternen gelang es auch zuerst, wie schon erwähnt, das Doppler'sche Prinzip zur Messung der Bewegung zu verwerten. Daß die Fixsterne ihren Namen nicht wirklich verdienen, wurde zuerst von dem bekannten Astronomen Halley am Anfang des 18. Jahrhunderts ausgesprochen. Viel bestimmter drückt sich Kant in seiner Naturgeschichte und Theorie des Himmels aus. Die Eigenbewegung der Sonne und ihres ganzen Systems ist von William Herschel entdeckt worden, und Bessel hat zuerst mit Sicherheit die Bewegung anderer Fixsterne erwiesen, und zwar gestützt auf ältere Beobachtungen von Bradley. Dieser hatte übrigens schon die Parallaxen der Fixsterne bestimmen wollen und so bekanntlich die Aberration des Lichtes entdeckt, woraus er die Geschwindigkeit des Lichtes ableiten konnte. Hier ist auch der Ort, unseres leider verstorbenen und hochverehrten Kollegen Peters zu gedenken, dessen großes Verdienst es war, die Bahn des Sirius um einen damals unbekannten Begleiter zu berechnen. Nachträglich ist dieser, der nicht ganz dunkel, aber freilich sehr lichtschwach ist, von Alvan Clark aufgefunden worden.

Die früheren Hilfsmittel der Astronomie haben aber nur gestattet, den senkrecht zur Beobachtungsrichtung entfallenden Teil der Bewegung der Fixsterne zu bestimmen. Das Spektroskop ermöglicht durch die Messung der Linienverschiebung gerade den anderen, der Sehlinie entsprechenden Anteil der Bewegung festzustellen.

Derartige Beobachtungen von Huggins am Sirius zeigten die eine Wasserstofflinie dort viel breiter als die gleichzeitig beobachtete Linie des Wasserstoffs in der Geißler'schen Röhre. Aber, und hierin liegt das Wesentliche der Beobachtung, die Mitte der breiten Linie fiel nicht zusammen mit der Wasserstofflinie, sondern war

um ein wenig nach Rot verschoben. Huggins macht nun darauf aufmerksam, daß, wie schon durch Frankland und Lockyer behauptet worden war, solche Verbreiterungen von Linien auch durch höheren Druck veranlaßt sein könnten.[1]) In diesem Fall aber nimmt nach seinen Beobachtungen die Verbreiterung von der Mitte aus gleichmäßig zu, und das am Sirius beobachtete Phänomen durfte also einer Bewegung zugeschrieben werden. Zunächst ergibt sich freilich nur die durch die gleichzeitige Bewegung von der Erde und dem Sirius hervorgerufene Entfernung beider voneinander. Da aber die erstere bekannt und leicht in Abrechnung gebracht werden kann, so läßt sich auch die Eigenbewegung des Sirius finden, welche zur Zeit der Beobachtung eine Geschwindigkeit von etwa 47 km in der Richtung der Sehlinie und zwar von der Erde sich entfernend ergab. Seit jener Zeit sind an etwa 100 Sternen ähnliche Untersuchungen ausgeführt worden, so daß wir hoffen dürfen, über die Bewegungen der Fixsterne dereinst ebenso orientiert zu sein, wie über die der Planeten.

Schließlich sei mir gestattet, auch auf die Resultate der spektroskopischen Beobachtungen der Nebelflecken mit einigen Worten einzugehen. Viele dieser eigentümlichen Gebilde sind durch die Vervollkommnung der Teleskope längst als Sternhaufen erkannt. Es sind Weltensysteme, dem unserer Milchstraße, in das die Sonne mit ihren Planeten und die näheren Fixsterne gehören, ähnlich, nur von dieser weit entfernt. Bei einigen Nebelflecken wollte aber ein solches Auflösen in einzelne Sterne nicht gelingen. Man dachte sie sich noch entfernter, hoffend, daß mächtigere Teleskope auch hier schließlich gestatten würden, den Nebel in einzelne Lichtpunkte aufzulösen. Die Spektralanalyse führte aber zu ganz anderen Ergeb-

[1]) Heute hält man eine Verbreiterung der Linien durch Druckerhöhung für unrichtig.

nissen. Die prismatische Zerlegung des Lichtes dieser Nebelflecke zeigte nämlich nur drei helle Linien, von denen eine mit einer Wasserstofflinie, die zweite mit einer Stickstofflinie übereinstimmt, die Herkunft der dritten aber unbekannt ist. Gerade die beiden ersten Linien aber sieht man allein, wenn das Licht eines sehr verdünnten Gemenges aus Wasserstoff und Stickstoff bestehend, bei niederer Temperatur untersucht wird. So kommen wir denn zu dem unerwarteten Schlusse, daß wenigstens einige Nebelflecke wirklich das sind, was sie scheinen, kolossale Anhäufungen gasiger Massen. Freilich zeigen andere Nebelflecke neben dem Gasspektrum schwache kontinuierliche Lichtbänder, so daß also bei diesen ein Teil der vorhandenen Materie verdichtet ist.

Wir sind am Ende unserer Betrachtungen angelangt. Doch möchte ich um Erlaubnis bitten, jener schon am Eingange meines Vortrages erwähnten Hypothese über die Bildung der Weltkörper zu gedenken, welche als geistiges Band die gewonnenen Aufschlüsse zu einem gemeinschaftlichen Ganzen verknüpft.

Zwei Männer waren es, deren Namen in der Geschichte der Wissenschaften stets unvergessen bleiben werden, Kant und Laplace, die es wagen durften, ein Problem anzufassen, welches in allen Zeiten als eines der wichtigsten und folgenschwersten angesehen werden wird. Namentlich gestützt auf die ziemlich nahe Übereinstimmung der Ebenen aller Planetenbahnen und selbst der meisten Bahnen der Trabanten, ferner auf die gleiche Richtung, mit der die Planeten diese Bahnen durchlaufen und sich um ihre Achse drehen, und schließlich auf die geringe Excentrizität dieser Bahnen, kommen Beide zunächst auf eine Ansicht über die Entstehung des Planetensystems, welche übrigens Kant ausdrücklich auf das ganze Universum ausgedehnt wissen will, denn er sagt:

„Wir wollen, um die Bildung des Weltbaus deutlich

zu begreifen, unsere Beobachtungen von dem unendlichen Inbegriff der Natur auf ein besonderes System einschränken, so wie das zu unserer Sonne gehörige ist. Man wird alsdann von selbst nach der Analogie auf einen ähnlichen Ursprung der höheren Weltordnungen schließen und die Unendlichkeit der ganzen Schöpfung in einen Lehrbegriff zusammenfassen können."

Die Hypothese besteht nun darin, daß die Sonne in ihrem Anfangszustand als eine außerordentlich ausgedehnte Gasmasse von geringer Dichtigkeit gedacht wird, die, als sie sich von den Nebelballen anderer Fixsternsysteme loslöste, eine geringe Rotationsgeschwindigkeit besaß. Unter dem Einfluß der Gravitation trat Verdichtung und dadurch gleichzeitig Beschleunigung der Bewegung ein. Die wachsende Centrifugalkraft veranlaßte von Zeit zu Zeit eine Lostrennung von Massen, zunächst wieder einen Nebelball bildend, der sich dann entweder zu einem einzelnen Planeten verdichtete oder kleinere Massen abgab, die seine Trabanten wurden, oder gar in viele Teile zerfiel, wie es bei den Planetoiden der Fall ist. Alle diese losgelösten Massen behielten aber ihre Rotation um die Sonne bei, deren Richtung nun notwendig übereinstimmen muß. Ebenso erklären sich dann auch die anderen oben hervorgehobenen Regelmäßigkeiten bei den Planetenbewegungen.

Noch bedeutsamer aber ist es, daß, wie namentlich Helmholtz hervorhob, der enorme Wärmevorrat der Sonne, der fast ausschließlich das Kapital ist, von dessen Zinsen wir leben, nur erklärt werden kann, wenn wir diese Hypothese der Rechnung zugrunde legen. Er ermöglicht unserem Sonnensystem und damit der Erde und den sie bevölkernden Geschlechtern einen weithin dauernden Bestand. Bei der fast notwendigen Voraussetzung einer weiteren Verdichtung der Sonnenteile, die wieder große Wärmeentwicklung zur Folge haben wird, dürfen wir

unsere Zukunft für viele Millionen Jahre als gesichert ansehen.

Durch die Resultate der Spektralbeobachtungen, die ich hier in Kürze zusammengedrängt habe, ist eine Fülle von Gesichtspunkten gegeben, welche die Wahrscheinlichkeit der Kant-Laplace'schen Hypothese wesentlich erhöht. Um nur einiges davon hervorzuheben, erinnere ich an die Aufschlüsse über die Konstitution der Nebelflecke, in denen wir jetzt sich bildende neue Fixsterne erkennen müssen. Hier haben wir ja solche Gasmassen von regelloser Form, kolossaler Ausdehnung und teilweise sehr verdünntem Zustand vor uns, wie nach Kant-Laplace unser Sonnensystem ehedem war. Und müssen wir nicht in der Analogie der Fixsternenspektren mit dem Sonnenspektrum weitere Beweise für Analogie in Entstehung und Konstitution der Fixsterne mit der unserer Sonne finden, sehen wir nicht in den lichtschwachen, nur noch von Zeit zu Zeit aufleuchtenden Gestirnen das dereinstige Schicksal unserer Sonne und damit auch unser eigenes am Firmamente angeschrieben? Und wie vollkommen fügt sich die von Kirchhoff angebahnte Erkenntnis der Sonne dem ganzen System ein! Dieser glühende Feuerball, von glühenden Atmosphären umgeben, mit den furchtbaren Stürmen und ungeheueren Eruptionen zeigt eine solche Nebelmasse auf dem Höhepunkt ihrer Entwicklung! Und schließlich, wie anders sollen wir uns die Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung aller dieser Welten mit der unserer eigenen vorstellen, als durch eine gemeinschaftliche Entstehung aus demselben Weltnebel, der einst das ganze Universum erfüllte!

Dieses selbst zeigt uns jetzt alle Phasen der Weltenbildung, von den kosmischen ungestalteten Nebeln bis zu den verlöschenden, nur zeitweise aus dem Dunkel auftauchenden Fixsternen. Werdende Welten und vergehende! Alles in Bewegung, nach einfachen Gesetzen erfolgend

und doch die größte Mannigfaltigkeit darbietend. Wie klein erscheint der Mensch, dieses Geschöpf der Erde, die selbst nur ein Trabant einer der unzähligen Sonnen ist! Und doch wird uns das Gefühl der Demütigung erspart durch das Bewußtsein, daß wir diese Größe erkennen und begreifen können, daß unser eigenes Schicksal, zu kommen und zu gehen, auch das der Welten ist und daß gerade durch die Vergänglichkeit des einen der Bestand des Ganzen gesichert erscheint:

Das Ewige regt sich fort in allen,
Denn alles muß in Nichts zerfallen
Wenn es im Sein beharren will.

Über das Ozon.

Vortrag,

gehalten 1891 im wissenschaftlichen Kränzchen in Breslau.

Zum Druck vollständig umgearbeitet.

Wie ich in einem früheren Vortrag dargelegt habe[1]), besteht alle Materie in letzter Linie aus den Elementen oder Urstoffen, durch deren Mengung oder Verbindung die unzähligen Stoffe gebildet werden, mit deren Untersuchung sich die Chemie beschäftigt. Die Mannigfaltigkeit der so entstehenden Körper wird dadurch erhöht, daß selbst Stoffe, welche die gleichen Elemente in denselben Verhältnissen enthalten, nicht identisch sein müssen, sondern noch wesentliche Verschiedenheiten zeigen können. Solche Körper nennt man isomer, d. h. gleich zusammengesetzt, und die Chemiker haben sich sehr eingehend mit der Frage beschäftigt, wie Isomerien zu erklären sind. Von diesen Erklärungen habe ich Sie in dem Vortrag: „Über die chemische Konstitution der Materie" unterhalten, so daß ich hier nicht wieder darauf zurückkomme.

Noch merkwürdiger als die Isomerie und, wie es zunächst scheint, der Erklärung noch weniger zugänglich, ist die Tatsache, daß auch die Elemente selbst in ganz verschiedenen Zuständen vorkommen, eine Erscheinung die man Allotropie (von allos und trepein) nennt.

Die hierher gehörigen Tatsachen, von denen das interessanteste Beispiel im Ozon vorliegt, werden erst erklärlich, wenn man die heutige Molekulartheorie zugrunde legt, wonach die kleinsten frei vorkommenden Mengen der Elemente, die Moleküle im allgemeinen aus einer gewissen Zahl noch kleinerer Teilchen, den Atomen, zusammengesetzt sind, welche selbst als unveränderlich angesehen werden müssen.

---

[1]) Vergl. Vortrag 2.

Wenn nun aber eine verschiedene Zahl solcher gleichartiger Atome zu einer Molekel zusammentritt, so müssen verschiedene allotrope Formen eines Elementes entstehen. Daß derartige Auffassungen wirklich berechtigt und daß sie in der Natur realisiert sind, läßt sich gerade beim Ozon beweisen, und deshalb bietet dieses ein hervorragendes Interesse, und die hier gewonnenen Forschungsresultate gehören zu den Grundpfeilern der allgemeinen Chemie.

Das Ozon wurde schon im 18. Jahrhundert von van Marum beobachtet,[1]) doch rechnet man seine Entdeckung erst von 1840 an, wo der Baseler Chemiker Schönbein zeigte, daß eine Reihe zum Teil bekannter Erscheinungen durch dieselbe Ursache, durch das Auftreten eines bestimmten Körpers, dem er seines Geruches wegen den Namen Ozon (von ozein riechen) gab, zu erklären sind.

Er fand nämlich, daß dieses stark riechende Gas nicht nur bei Gewittern in der Luft enthalten ist, sondern daß es überhaupt bei elektrischen Entladungen, bei der langsamen Oxydation des Phosphors, bei der Elektrolyse des Wassers, wo es am positiven Pol gleichzeitig mit Sauerstoff auftritt, und überhaupt bei vielen Oxydationsprozessen entsteht. Später wurde gefunden, daß Ozon auch bei der Wasserverdunstung im Großen gebildet wird und daß es daher vielfach an der See und in der Nähe von Gradierwerken beobachtet wird. Ferner findet es sich in Wäldern harzreicher Bäume, in der Nähe von Wasserfällen usw. Neuerdings hat Moissan nachgewiesen, daß das Fluor das Wasser unter Ozonbildung zersetzt.

Zur Herstellung größerer Mengen von Ozon benutzt man die sog. stille Entladung hochgespannter elektrischer Ströme. Man versteht darunter den Ausgleich der Elek-

---

[1]) Schon Homer schreibt von dem Schwefelgeruch, den die Luft bei Blitzschlägen zeigt.

trizitäten ohne wesentliche Entwickelung von Wärme und Licht. Man erreicht dies, indem man diesen zwischen ausgedehnten Oberflächen (also nicht zwischen Drähten oder

Fig. 1.

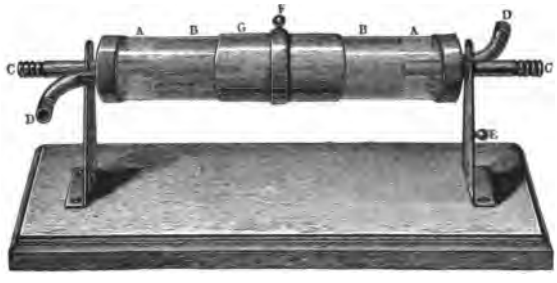
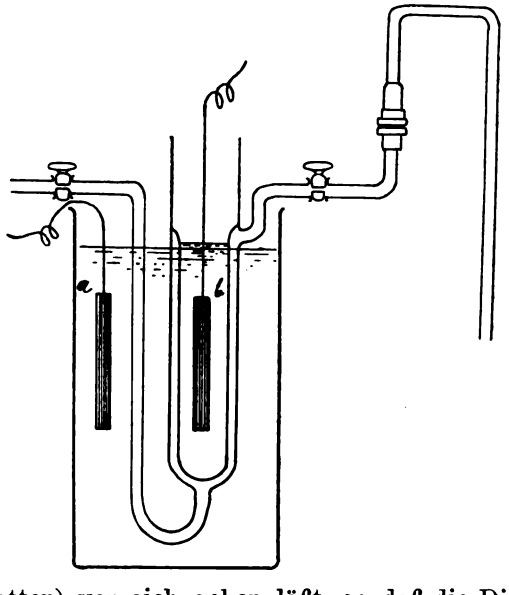


Fig. 2.



Metallplatten) vor sich gehen läßt, so daß die Dichtigkeit der Elektrizität eine möglichst geringe ist.

Zweckmäßig verwendet man einen hochgespannten Wechselstrom, den man durch einen großen Ruhmkorff'schen

Induktor erzeugt, und verbindet die Pole desselben mit einer Siemens'schen oder Berthelot'schen Ozonröhre. (S. Fig. 1 und 2 auf pag. 177.)

In Fig. 1 tritt die Luft oder besser reiner Sauerstoff bei D ein und strömt in einem engen Zwischenraum zwischen dem Eisencylinder BB und den diesen umhüllenden Glascylinder AA. In diesem Raum findet auch der Ausgleich der Elektrizität statt, indem die Pole des Induktors mit den Schrauben E und F verbunden werden, welche selbst wieder mit dem eisernen Cylinder einerseits und mit der Stanniolbelegung G des Glascylinders andererseits in leitender Verbindung stehen. Durch die Röhre C fließt kaltes Wasser, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Bei der Berthelot'schen Röhre Fig. 2, die in ihrer ursprünglichen Gestalt von Thénard herrührt, sind die Polenden in Leitungswasser getaucht: das eine bei a in das äußere Gefäß, das andere in das mit Wasser gefüllte innere Rohr b, welches durch einen zweiten Cylinder eng umschlossen ist, so daß in dem Zwischenraum der Sauerstoff hindurchströmt. Die Entladung findet also durch das Wasser und die Glasröhren statt.

Bei diesen Versuchen gewinnt man ein Gas, welches nur wenige Prozent (höchstens 10—20 Proz.) Ozon enthält.

Von den Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers hat schon Schönbein einige festgestellt, namentlich seine stark oxydierende Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch es sich von gewöhnlichem Sauerstoff unterscheidet. So zersetzt es verdünnte Jodkaliumlösungen und bildet Jod, das man durch zugesetzten Stärkekleister, der sofort gebläut wird, leicht erkennen kann, es entfärbt Indigolösung, indem diese zu Isatin oxydiert wird, Mangansalze werden in Peroxyd verwandelt, demnach gebräunt, Quecksilber und Silber werden dadurch oxydiert. Das erstere verliert seinen Glanz und wird adhärierend, das letztere wird geschwärzt. Dieser Versuch ist übrigens

nicht leicht auszuführen: man muß ein ziemlich hochprozentiges Ozon anwenden und das blanke Silberblech kurz vor dem Versuch mit Bimsteinpulver tüchtig abreiben. Schwefelblei wird durch das Gas zu Bleisulfat oxydiert, also entfärbt, Papier, das durch Thalliumsalz getränkt ist, wird gebräunt, indem Thalliumoxyd entsteht. Die verschiedensten organischen Körper werden dadurch zersetzt und in sauerstoffhaltige Verbindungen verwandelt, u. a. wird Kautschuk sehr rasch durchlöchert und Kork stark angegriffen, so daß man, wenn es sich darum handelt, ozonhaltige Gase fortzuleiten, zweckmäßig die Glasröhren aneinanderschmilzt, wenn man nicht vorzieht, sie durch aufgekittete Metallschrauben miteinander zu verbinden.

Trotz der großen Zahl von Versuchen, die Schönbein mit dem Ozon anstellte, trotz der vielen Abhandlungen, die er darüber veröffentlichte, wurde er doch über die Natur des Ozons nicht klar: bald hält er es für ein dem Chlor ähnliches Element, bald für veränderten Sauerstoff, bald für einen Bestandteil des Stickstoffs und bald für ein höheres Oxyd des Wassers. Und doch ist es sehr einfach, darüber eine Entscheidung zu treffen, wie Marignac und De la Rive zeigten, indem sie möglichst reinen Sauerstoff der stillen elektrischen Entladung aussetzten und so Ozon erhielten. Dadurch ist endgültig erwiesen, daß Ozon nur veränderter Sauerstoff sein kann. Aber auch die Frage, wie er verändert ist, wurde bald, und zwar durch Andrews und Tait entschieden, indem Diese zeigten, daß bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff das Volum verkleinert, beim Erhitzen aber, wodurch das Ozon in Sauerstoff zurückverwandelt wird, das ursprüngliche Volum wieder entsteht.

Ozon ist also verdichteter Sauerstoff, und man wird zur Annahme gezwungen, daß das Ozonmolekül aus einer größeren Zahl von Atomen besteht als der Sauerstoff, der deren zwei enthält. Die Hypothese, daß es in der Volum-

einheit mehr Moleküle enthalte als Sauerstoff, ist ausgeschlossen. (Vergl. Vortrag 2.)

Die Frage aber, aus wieviel Atomen das Ozonmolekül zusammengesetzt ist, konnte nur durch eine Dichtigkeitsbestimmung des Ozons gelöst werden. Diese aber war in jener Zeit (in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts) deshalb so schwierig, weil man nur unreines Ozon kannte und auch kein Mittel besaß, die Menge Ozon in einem Gemisch zu bestimmen. Es waren daher die gewöhnlichen Methoden der Gas- und Dampfdichtebestimmung nicht zu verwerten.

Soret, ein Genfer Chemiker, hat trotz der entgegenstehenden Schwierigkeiten die Aufgabe wenigstens einigermaßen gelöst. Seine Resultate sind zwar nicht ganz einwandfrei, doch ist der den Versuchen zugrunde liegende Gedanke geistvoll, und schon deshalb müssen sie hier erwähnt werden.

Soret stellt durch Elektrolyse des Wassers (s. oben) ein Sauerstoffozongemisch dar und fängt das Gas in zwei graduierten Kolben über Wasser auf, so daß das Volum des Gases direkt abgelesen werden kann. Er bestimmt außerdem Temperatur und Druck, und läßt dann in dem ersten Ballon Terpentinöl aufsteigen. Dadurch tritt eine Volumverminderung ein, indem durch das Öl das Ozon vollständig absorbiert wird. Diese wird gemessen und dadurch das vorhandene Ozonvolum bestimmt. Wenn man nun den zweiten Ballon ziemlich hoch erhitzt, so zersetzt sich das Ozon in Sauerstoff. Es entsteht eine Volumvergrößerung, die, nachdem die Temperatur wieder ihre ursprüngliche Höhe angenommen hat, bestimmt und auf denselben Druck, wie er zuerst gefunden worden war, reduziert wird. Dann zeigt sich, daß diese Volumvergrößerung wenigstens bei einigen Versuchen halb so groß ist, wie das gefundene Volum des Ozons. Diese Tatsache findet ihre Erklärung in der Annahme, daß beim Erhitzen die Zahl der Molekeln sich um die Hälfte vermehrt habe,

und dies führt zur Ansicht, daß das Ozonmolekül aus drei Atomen Sauerstoff besteht, denn dann findet beim Erhitzen eine durch die folgende Gleichung dargestellte Zersetzung statt:

$$nO_3 = nO_2 + \frac{n}{2} O_2$$

Die Versuche leiden an dem Übelstand, daß die hier notwendige Annahme, in den beiden Ballons sei ein gleich zusammengesetztes Ozongemisch vorhanden, schwerlich genau zutrifft.

Deshalb habe ich etwa dreißig Jahre später das Problem wieder aufgenommen. Ich durfte hoffen, daß ich infolge der inzwischen erfolgten Verbesserungen der Versuchstechnik und der größeren Hilfsmittel, die dem Chemiker heute zu Gebote stehen, sichere und genauere Resultate erhalten würde. Namentlich hatte ich mein Augenmerk auf die Anwendung flüssiger Luft gerichtet, zu deren Darstellung ich damals schon, wo sie noch nicht käuflich war, einen Apparat besaß. Durch Benutzung derselben hoffte ich reines Ozon herzustellen. Daß ich auf dem richtigen Wege war, konnte ich sehr bald nicht nur aus meinen eigenen Versuchen entnehmen, es erschien damals auch eine Arbeit von Troost, welcher ein Ozongemisch in flüssiger Luft verdichtete, dann den Sauerstoff langsam verdunsten ließ und schließlich dunkelblaue Tropfen erhielt, deren Siedepunkt er zu -106^0 feststellte, während Sauerstoff bei -182^0 siedet.

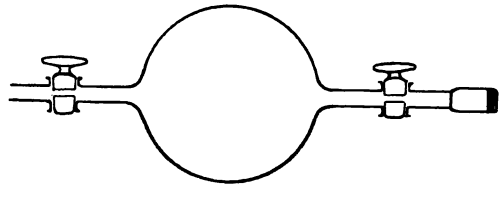
Ganz in derselben Weise stellte ich nun reines Ozon dar und bestimmte die Dichtigkeit desselben nach einer von Bunsen angegebenen Methode. Diese besteht darin, daß man ein bestimmtes Volum des betreffenden Gases aus einer kapillaren Öffnung ausströmen läßt, und die Ausströmungszeit vergleicht mit der, welche ein anderes Gas von bekannter Dichte unter genau denselben Bedingungen verbraucht. Dann verhalten sich die Dichtig-

keiten der beiden Gase wie die Quadrate der Ausströmungszeiten.

So konnte ich nachweisen, daß die Dichtigkeiten von Ozon und Sauerstoff sich sehr annähernd wie 3 zu 2 verhalten. Der Versuch leidet daran, daß das so dargestellte Ozon nicht ganz rein ist, sondern nur etwa 85 Proz. desselben enthält, wodurch die Berechnung der Dichte eine Korrektur erfordert. Er ist außerdem in der Ausführung schwierig und nicht ungefährlich, da reines oder nahezu reines Ozon sehr leicht explodiert. Das Ozon ist nämlich ein endothermischer Körper, d. h. es entsteht unter Wärmebindung, und fast alle derartige Stoffe detonieren sehr leicht.

Eine zweite von mir angewandte Methode löst das Problem vollständig, und gestaltet die Aufgabe der Ozon-

Fig. 3.



dichtebestimmung zu einer sehr einfachen. Man wendet dabei ein nicht zu konzentriertes, höchstens achtprozentiges Ozon an, wie man es leicht mit dem oben beschriebenen Apparate gewinnen kann und leitet dasselbe in eine Kugel von 200—300 ccm Inhalt, die auf beiden Seiten durch Hähne abgeschlossen werden kann (vergl. Fig. 3) und die luftdicht und ohne Anwendung von Kautschuk oder Kork (s. oben) mit der Ozonröhre in Verbindung steht. Das Ganze wird in einem Raum aufgestellt, dessen Temperatur ganz konstant gehalten werden kann. Die Kugel wird zunächst luftleer gepumpt, dann mit reinem Sauerstoff gefüllt und genau gewogen. Läßt man nun das Ozonsauerstoffgemisch etwa zehn Minuten hindurchstreichen und

wiegt wieder, so findet man eine Gewichtszunahme a, die daher rührt, daß ein gewisses, zunächst unbekanntes Volum Sauerstoff durch Ozon verdrängt wurde. Wenn man jetzt das hinter dem Hahn befindliche Röhrenstück mittels einer Pipette mit reinem Terpentinöl von bekanntem spezifischen Gewicht anfüllt, dann die Spitze desselben in ein mit diesem Terpentin gefülltes Gefäß eintaucht und den Hahn langsam und teilweise öffnet, so steigt das Öl in die Kugel, indem es nach und nach das Ozon vollständig absorbiert.[1]) Dringt kein Terpentin auch nach dem Schütteln mehr ein, so wird der Hahn geschlossen, das hinter demselben befindliche Röhrenstück vollständig gereinigt und dann die Kugel abermals gewogen. Die Zunahme gegen die erste Wägung gibt das Gewicht des eingetretenen Terpentinöls (genau erst, wenn man das Gewicht des absorbierten Ozons abzieht), das man nur durch sein spezifisches Gewicht zu dividieren braucht, um das Volum desselben und auch das des vorhanden gewesenen Ozons zu bestimmen. Dies ist aber gleich dem Volum des verdrängten Sauerstoffs, welches, da man Druck und Temperatur kennt, das Gewicht desselben zu berechnen gestattet. Addiert man dieses Gewicht zu der oben a genannten Gewichtsdifferenz zwischen Ozon und Sauerstoff, so erhält man das Gewicht des in den Ballon eingetretenen Ozons, und wenn man dieses durch sein Volum dividiert, so erhält man die gesuchte Dichtigkeit des Ozons.

Eine Reihe solcher Versuche ergab übereinstimmend die Dichte des Ozons nahe zu 1.5, wenn die des Sauerstoffs 1 gesetzt wird.

Dieses Resultat ist nicht nur, wie schon oben auseinandergesetzt, von hohem theoretischen Interesse, es führte mich auch zu wichtigen praktischen Konsequenzen.

[1]) Hat man ein zu konzentriertes Ozongemisch angewandt, so können dabei Entflammungen und sogar Explosionen vorkommen, die natürlich das Mißlingen des Versuchs zur Folge haben.

Zunächst ergab sich nämlich eine einfache und sichere Methode zur Bestimmung des Ozons durch Wägung. Man braucht nämlich nur zu verfahren wie oben geschildert, d. h. Kugeln mit reinem Sauerstoff gefüllt zu wiegen und dann das Sauerstoffozongemisch längere Zeit hindurchzuleiten, bis das Gewicht der Kugel sich nicht mehr ändert. Die Gewichtsdifferenz, die, wie oben schon bemerkt, das Übergewicht gleicher, aber unbekannter Volume Ozon und Sauerstoff darstellt, braucht nur mit 3 multipliziert zu werden, um das vorhandene Gewicht Ozon zu erhalten. Diese für die Ozonchemie wichtige Tatsache folgt unmittelbar aus der Dichtebestimmung des Ozons, wonach sich gleiche Gewichte Ozon und Sauerstoff wie 3 zu 2 verhalten, ihre Differenz also $^1/_3$ des Ozongewichts beträgt.

Diese Wägungsmethode gibt eine Kontrolle für andere Bestimmungsmethoden des Ozons, von welchen die sog. Titriermethoden die wichtigste Rolle spielen. Unter Titration versteht man analytische Methoden, bei denen durch verhältnismäßig wenige Wägungen, hauptsächlich durch Ablesungen von Volumen, das zu bestimmende Gewicht einer Substanz festgestellt werden kann. Man stellt sich durch Wägung eine Lösung her, die von dem anzuwendenden Reagenz eine gewisse Menge in 1 ccm enthält und setzt dann aus einer Bürette so lange davon zu, bis die betr. Reaktion zu Ende gegangen ist, was man im allgemeinen durch einen Indikator feststellen kann. Aus dem verbrauchten Volum des Reagenz berechnet sich das Gewicht desselben und daraus die Menge des zu bestimmenden Körpers.

Nun war damals behauptet worden, Ozon könne nur durch Einleiten in eine angesäuerte Jodkaliumlösung und Zurücktitrieren des ausgeschiedenen Jods (mittels thioschwefelsauren Natrons) bestimmt werden. Ich aber konnte nachweisen, daß diese Methode falsche Resultate liefert, während man die richtige Menge Ozon erhält, wenn man dasselbe in eine neutrale Lösung

von Jodkalium einleitet, dann ansäuert und schließlich das Jod titrimetrisch bestimmt.

Dies ist von Wichtigkeit, da das Ozon nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der Hygiene und in der Technik eine große Rolle spielt und die oben mitgeteilte Bestimmungsmethode, die Grundlage für alle quantitativen Untersuchungen über Ozon ist.

Hier möchte ich zunächst noch einer einfachen Methode gedenken, direkt reines Ozon darzustellen. Dieselbe rührt von Goldstein her und besteht darin, daß man in ein luftleeres und mit Elektroden versehenes Rohr reinen Sauerstoff von einigen Centimeter Druck eintreten und dann, unter Kühlung mit flüssiger Luft, elektrische Funken hindurchgehen läßt, wodurch der ganze Sauerstoff in Ozon verwandelt wird. Der Druck sinkt nämlich bis auf $^1/_{10}$ mm Quecksilber.[1]) Man leitet dann wieder Sauerstoff zu, funkt von neuem und erhält, wenn man damit fortfährt tief dunkelblaue Tropfen von reinem flüssigen Ozon.

Damit sind nun neuerdings sehr interessante Versuche von E. Ladenburg und E. Lehmann ausgeführt worden. Diese ließen dies nach Goldstein dargestellte flüssige Ozon verdampfen (wobei übrigens häufig sehr heftige Explosionen entstanden, die den ganzen Apparat zertrümmerten) und untersuchten das Absorptionsspektrum desselben. Dabei fanden sie außer bereits bekannten Linien des Ozons noch einige andere, die stets erst zuletzt auftraten, wenn die größte Menge des Ozons verflüchtigt war. Der letzte Teil des Verdampfungsprodukts wurde deshalb möglichst gesondert aufgefangen und die Dichtigkeit davon bestimmt. Diese ergab eine wesentlich höhere Zahl (etwa 1.76, wenn Sauerstoffdichte gleich 1 gesetzt wird), als für reines Ozon gefunden wird (s. oben), und sie nehmen deshalb an, daß

[1]) Würde Sauerstoff übrigbleiben, so würde der Druck nicht so weit herabgehen können, da die vorhandene Temperatur etwa dem Siedepunkt des Sauerstoffs unter Atmosphärendruck entspricht.

dem nach dieser Methode gewonnenen Ozon noch eine andere Sauerstoffmodifikation mit mehr als drei Atomen im Molekül beigemengt sei.

Warburg und Leithäuser sind der Ansicht, das die neben den Ozonlinien beobachteten Absorptionsstreifen nicht einer neuen Sauerstoffmodifikation angehören, sondern einer Stickstoffsauerstoffverbindung, die schon von Hautefeuille und Chappuis beobachtet worden war.

Zum Schluß muß ich noch auf die Bedeutung des Ozons in hygienischer, chemischer und technischer Hinsicht eingehen. —

Da das Ozon, selbst in verdünnten Gemischen, alle organischen Stoffe angreift und niedere Organismen wie Bakterien und Pilze zerstört, so darf man Orte, an denen reichlich Ozon in der Luft angetroffen wird, als gegen Epidemien geschützt ansehen. Dabei muß allerdings hervorgehoben werden, daß die Methoden zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft unsicher sind, da in derselben Stoffe vorkommen können und auch tatsächlich sich finden, welche ebenso wie das Ozon aus Jodkalium Jod in Freiheit setzen.

In der Chemie hat das Ozon neuerdings noch dadurch eine Bedeutung erlangt, als es durch seine stark oxydierende Wirkung viele komplizierte Stoffe in einfachere zerlegt, und dadurch in manchen Fällen zur Aufklärung der chemischen Natur jener verwertet worden ist, wofür die Versuche von Harries über das Kautschuk einen schönen Beleg bieten.

Im Großen spielt das Ozon eine Rolle als Bleichmittel, wahrscheinlich schon bei der Rasenbleiche, dann aber zum Entfärben des Elfenbeins und der Straußenfedern. Von großer Wichtigkeit ist ferner seine desinfizierende Wirkung auf Grund- oder Flußwasser, das zum Trinken benutzt werden soll, wovon man schon seit einigen Jahren, namentlich in Holland Gebrauch macht.

Das
Zeitalter der organischen Chemie.

Vortrag,

gehalten 1881 vor einem größeren Publikum in Kiel,
dann veröffentlicht in der Deutschen Revue.

Erscheint hier teilweise umgearbeitet.

Wenn ich hier versuche, in groben Strichen die Fortschritte der Chemie der letzten Dezennien darzustellen, so wird mir wohl die Wahl obigen Titels verziehen werden: bekanntlich hat Hermann Kopp in seiner klassischen Geschichte der Chemie in ähnlicher Weise die verschiedenen Epochen unserer Wissenschaft geschieden, und gewiß ist jetzt, wenn auch kein Feld unbebaut bleibt, kein Zweig der Chemie so kultiviert und keiner von so mächtiger Entwickelung wie der, den wir „organisch“ nennen.

Schon der Name fordert eine Erklärung. Der Laie wird billig glauben, daß es sich hier um die Ergründung des Organisierten handelt, während die heutige Chemie darunter die Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen versteht. Allerdings sind es gerade diese, welche im lebenden Organismus die wichtigste Rolle spielen, und so findet der Name etymologisch seine Begründung. Doch handelt es sich bei der organischen Chemie um weit mehr als um die Erforschung der Stoffe des lebenden Organismus, wenn auch diese, bisher nur unvollständig gelungen, ein hohes Ziel der Zukunft vorbehalten bleibt.

Lange schon hatte unter Berzelius' mächtiger Leitung die allgemeine und anorganische Chemie ein vollständiges System erhalten — ihr waren die Bahnen der Entwickelung gewiesen durch die Fundamentalgesetze von Dalton über die multiplen Proportionen, in denen sich die Elemente vereinigen, von Gay-Lussac über die einfachen Volumverhältnisse, nach denen sich Gase verbinden, von Dulong und Petit über die Beziehungen zwischen Atomgewichten und Wärmekapazitäten und von Mitscherlich über

den Isomorphismus — und fast Niemand hatte gewagt oder hatte vermocht einzudringen in das Chaos der Stoffe, die uns Pflanze und Tier liefern. Glaubte doch Berzelius selbst, freilich nur im Anfang seiner wissenschaftlichen Laufbahn, daß jene Fundamentalgesetze auf diese Stoffe nicht anwendbar seien!

Einer der Ersten, der diesen Schleier zu lüften wagte, war Chevreul, der Nestor der lebenden Chemiker.[1]) Er zeigte, daß die Fette (mit wenigen Ausnahmen) untereinander in ähnlicher Weise zusammenhängen, wie die verschiedenen Salze einer Basis, welche hier das von Scheele entdeckte Glycerin ist. Wie schwierig aber waren solche Untersuchungen zu einer Zeit, in der die nötigen technischen Hilfsmittel, namentlich ausreichende und bequem auszuführende analytische Methoden fehlten! Erst nachdem solche durch Berzelius und Liebig insbesondere und durch Dumas einen hohen Grad der Vollkommenheit erreicht hatten, nahm die organische Chemie einen ungeahnt raschen Aufschwung.

Schon vor jener Zeit hatten Liebig einerseits und Wöhler andererseits Stoffe gefunden, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung ihrer Elementarbestandteile große Verschiedenheit der Eigenschaften zeigten, eine Tatsache, welche unerwartet, ja so unmöglich schien, daß die beiden damals noch jugendlichen Gelehrten darüber in Streit gerieten, der freilich zur Versöhnung und späteren intimen Freundschaft führte und mit voller Bestätigung ihrer Resultate endigte. Berzelius, der einen ähnlichen Fall gleicher prozentischer Zusammensetzung bei ungleichen Eigenschaften für Weinsäure und Traubensäure auffand, erkannte hierin eine allgemeine Eigenschaft der Materie und führte 1830 den Begriff Isomerie ein, welcher, diese Tatsachen zusammenfassend, da Geltung haben sollte, wo

[1]) Ist inzwischen gestorben.

gleich zusammengesetzte Körper mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet, auftreten.

Die Möglichkeit der Existenz isomerer Verbindungen wurde sehr bald in ihrer verschiedenen Konstitution gefunden: man mußte anerkennen, daß nicht nur die Anzahl und Art der Atome, sondern auch deren Anordnung für die Natur des entstehenden Körpers von wesentlichem Einfluß sei. So entstand denn die Frage nach der Anordnung der Atome oder nach der Konstitution der Verbindungen, deren Lösung seit den dreißiger Jahren bis auf den heutigen Tag die Chemiker als eine ihrer wichtigsten Aufgaben betrachten.

Zunächst glaubte man dieselbe durch die Radikaltheorie lösen zu können, als deren Vertreter hier Liebig erwähnt werden mag. Man bediente sich dabei eines durch Lavoisier überkommenen, allerdings dann teils veränderten, teils erweiterten Begriffs, und wollte die Konstitution organischer Körper ermitteln, indem man sie den anorganischen an die Seite stellte und sie diesen ähnlich aufgebaut dachte, nur daß in den ersteren zusammengesetzte Gruppen: die Radikale, die Rolle der Elemente der anorganischen Chemie spielten. Alles kam damals auf die Ermittelung des Radikals an, nach dessen Auffindung die ganze Gruppe der untersuchten Körper in ähnlicher Weise zusammenhingen, wie die Verbindungen eines Elements. Wie fruchtbringend und fördernd diese Anschauungen waren, zeigen die zahlreichen Untersuchungen der dreißiger Jahre, von denen hier zwei besonders wichtige hervorgehoben zu werden verdienen: Liebig's und Wöhler's Arbeit über Bittermandelöl und Bunsen's Untersuchung der Kakodylverbindungen.

Für lange Zeit aber konnten diese Vorstellungen den Bedürfnissen nicht genügen, notwendig mußte der forschende Geist auch die Frage nach der Konstitution des Radikals

stellen, und eine solche war um so berechtigter, als man trotz der Annahme von der Beständigkeit der Radikale, an welcher schon, ihrer Vergleichung mit den Elementen wegen, festgehalten werden mußte, Tatsachen kannte, welche damit in direktem Widerspruch standen. Hier sei nur einer solchen Tatsache gedacht: der Spaltung von Benzoësäure in Benzol bei der trockenen Destillation mit Kalk, welche Mitscherlich 1834 beobachtete. Liebig und Wöhler hatten in der schon oben erwähnten Untersuchung des Bittermandelöls Benzoyl als das Radikal der Benzoësäure aufgefaßt, im Benzol konnte aber, da es keinen Sauerstoff und weniger Kohlenstoff als das Benzoyl enthält, dieses als Radikal nicht mehr angenommen werden. Diese Versuche standen daher mit den Anschauungen jener Tage im Widerspruch, kein Wunder daß Liebig ihre Tragweite möglichst abzuschwächen suchte. Und dies gelang ihm nur zu gut. — Niemand wagte damals und später, Mitscherlich's Versuch gegen die Radikaltheorie zu verwerten. Erst nach Dumas' Entdeckung der Substitutionserscheinungen wurde sie als unhaltbar verlassen.

Dumas gelang 1837—1840 der Nachweis, daß in sehr vielen organischen Körpern der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzbar sei und daß auch die für so beständig gehaltenen Radikale einer solchen Veränderung durchaus zugänglich seien. Der Wahn ihrer Unveränderlichkeit war damit zerstört, und das Hervorheben ihrer Analogie mit den Elementen wurde aufgegeben. Die Radikale finden zwar auch später, wie bei Gerhardt, noch Verwendung, ihre Bedeutung ist aber eine rein formale: es sind Atomgruppen, die sich nur bei gewissen Reaktionen unverändert übertragen lassen, und es wird die Möglichkeit zugegeben, mehrere Radikale für dieselbe Substanz anzunehmen. Damit hatte die Bestimmung des Radikals jede tiefere Bedeutung verloren, und eine Radikaltheorie existierte nicht mehr.

Dem in der Radikaltheorie zur Geltung gekommenen Dualismus ward jetzt ein energischer Unitarismus gegenübergestellt. Während man früher bestrebt war, jede Verbindung aus elektropositiven und elektronegativen Bestandteilen zusammengesetzt aufzufassen, erschien sie jetzt als ein Ganzes, dessen einzelne Teile nur unter gleichzeitigem Ersatz anderer, diesen äquivalenten Gruppen entfernt werden können. Nachdem das Studium der Substitutionserscheinungen gelehrt hatte, daß selbst sehr heterogene Elemente sich gegenseitig in dieser Art vertreten lassen, ohne daß dabei prägnante Eigenschaften des ursprünglichen Körpers verloren gehen, glaubte man im Gegensatz zu den früheren Ansichten, das Hauptgewicht auf die Art des Aufbaues einer Verbindung legen zu müssen, während man die Natur des einzelnen Atoms, als für die Eigenschaften des Ganzen irrelevant, mehr in den Hintergrund rückte. Das Ganze aber war nach gewissen Schemen zusammengesetzt, die man Typen nannte und für die man die einfachsten Formen oder Grundtypen in der anorganischen Chemie fand: Salzsäure, Wasser und Ammoniak, das waren die einfachsten Vorstellungen, aus denen sich durch geeignete Substitution die ganze organische Chemie aufbauen sollte.

Bei dem Wert, welchen die Anhänger der Typentheorie auf das Ganze, d. h. die Gesamtformel legten, war es von größter Wichtigkeit, daß diese in richtiger und stets gleicher Weise aufgestellt wurde, d. h. daß die Formeln nach bestimmter Richtung vergleichbare Mengen der Stoffe darstellten. Früher sprach man von Äquivalentformeln, aber Niemand wird behaupten können, daß es wirklich immer äquivalente Mengen waren, welche man durch die Formeln ausdrückte. Das wußten auch die Führer der damals herrschenden Richtung, und sie suchten und fanden eine neue Einheit in dem Molekularbegriff. Allerdings war schon seit Anfang des Jahrhunderts durch

Avogadro und Ampère der Versuch gemacht worden, das Molekül neben dem Atom einzuführen, indem die Molekulargröße durch die berühmte Avogadro'sche Hypothese, wonach in gleichen Volumen aller Gase bei Temperatur- und Druckgleichheit dieselbe Zahl von Molekülen vorhanden sein sollen, festgestellt wurde, doch hatten diese Ansichten bis dahin keine allgemeine Verbreitung finden können. Erst jetzt wurde, und zwar durch Laurent, die Tragweite dieser Hypothese erkannt, und der Molekularbegriff ist seitdem eine der sichersten Grundlagen der theoretischen Chemie geworden. Dabei muß jedoch betont werden, daß man sich jetzt nicht mehr wie früher nur auf die Dampfdichte, also nicht nur auf physikalische Eigenschaften bei Feststellung der Molekulargröße bezog; es waren Untersuchungen rein chemischer Art, namentlich Williamson's Arbeit über den Äther, welche den Chemikern den Wert des Molekularbegriffs klar machte, und welche den Weg zeigte, wie man die chemische Natur der Stoffe zur Bestimmung des Moleküls verwerten mußte.

Gerhardt war es vorbehalten, diese Gedanken zum Ausbau eines vollständigen Systems der organischen Chemie zu verwerten (1850—1854). Dabei benutzte er wesentlich eine Bemerkung, die schon Schiel 1842 gemacht hatte, wonach die einander so ähnlichen Alkohole eine Zusammensetzungsdifferenz von n.CH_2 zeigten, was jetzt zu dem Begriff der Homologie erweitert wurde. Weiter fanden durch Gerhardt die überaus wichtigen Arbeiten Graham's und Liebig's (1833—1837) über mehrbasische Säuren die richtige Würdigung und die dort schon versuchten Definitionen die nötige Erweiterung und Klarstellung, wobei der inzwischen gewonnene Molekularbegriff von wesentlichem Nutzen war. Was aber für die Typentheorie von entscheidender Bedeutung wurde, das war die Entdeckung der dem Ammoniak so überaus ähnlichen Amine durch Wurtz und Hofmann (1849), für welche eine Vergleichung

mit dem Ammoniak sich geradezu den Sinnen aufdrängte.

Unterdessen war von Frankland, einem der wenigen Gegner der Typentheorie, die Untersuchung der metallorganischen Verbindungen, welche Bunsen durch seine berühmte Arbeit über das Kakodyl entdeckt hatte, fortgesetzt worden, und er konnte zeigen, wie die Anzahl Sauerstoffäquivalente, welche sich mit einem Atom eines Metalls verbindet, durch den Eintritt organischer Radikale verringert wird, während die Summe beider immer denselben Wert behält, wodurch zum erstenmal auf eine bestimmte Sättigungskapazität der Elemente hingewiesen wurde. Diese Ansichten gingen für die Anhänger der Typentheorie nicht verloren, sondern wurden von Odling, Wurtz und Hofmann weiter ausgebildet. Ganz besonders aber wirkte in dieser Richtung die Entdeckung der mehratomigen Alkohole durch Berthelot und Wurtz (1854), welche ebenso wie die schon obenerwähnten mehrbasischen Säuren Liebig's, durch die mehrwertigen Radikale Williamson's eine Erklärung finden konnten. Von Diesem wurde gezeigt, daß durch den Eintritt derartiger Gruppen mehrere Typen zu einem kondensierten oder gemischten Typus vereinigt werden hönnen, indem er die Idee des Zusammenhangs der Atome durch mehrwertige Radikale formulierte. Die Tatsachen, welche die weitere Ausarbeitung der Substitutionserscheinungen ergaben, lieferten auch Anhaltspunkte dafür, daß ein Atom eines Elements nicht immer durch ein Atom eines anderen Elements ersetzt werde, und alles dies führte zu der Erkenntnis, daß nicht alle Atome einander äquivalent seien, sondern zum Teil verschiedene Valenz besitzen, d. h. verschiedenwertig sein können.

Von großer Bedeutung wurden diese Ansichten erst, als sie 1858 durch Kekulé (und etwas später auch durch Couper) auf den Kohlenstoff ausgedehnt und von ihm als

„Idee der Typen“ erkannt wurden. Kekulé fügte nämlich den drei früheren Grundtypen das Grubengas als vierten hinzu und wies darauf hin, daß die Bedeutung dieser Typen in der verschiedenen Valenz der mit Wasserstoff verbundenen Elemente beruhe.

In der Salzsäure war das einwertige Element Chlor, im Wasser der zweiwertige Sauerstoff, im Ammoniak der dreiwertige Stickstoff und schließlich im Grubengas der vieratomige Kohlenstoff mit Wasserstoff verbunden, und die vier Typen repräsentieren also die vier einfachsten Verbindungsformen der verschiedenwertigen Elemente: ClH, OH_2, NH_3, CH_4.

Die Annahme des Kohlenstoffes als vierwertiges Atom war nur dann ausgiebig zu benutzen, wenn gleichzeitig die Hypothese gemacht wurde, daß sich die Kohlenstoffatome untereinander binden und dadurch Valenzen austauschen können. Diese Hypothese wurde denn auch von Kekulé und Couper hervorgehoben und Beide zeigten, wie viel klarer jetzt die Konstitution organischer Verbindungen dargestellt werden konnte als früher. Dies war übrigens nicht der erste Versuch der Anwendung von Strukturformeln, solche waren schon früher von Kolbe aufgestellt und gedeutet worden. Dieser darf als der Begründer dieser heute so vielfach und mit so großem Vorteil benutzten Schreibweise angesehen werden. Bei derselben handelt es sich darum, ausgehend von der verschiedenen Valenz der Atome und den Spaltungen und den Bildungsweisen der betreffenden Substanz, durch die Formel ein Bild von der Art zu geben, wie die einzelnen Atome zum Molekül vereinigt sind. Der Wert dieser Formeln ist bei den Chemikern unbestritten, er hat sich sowohl gezeigt in der Erklärung bereits bekannter Tatsachen, als in der Auffindung neuer.

Hier mag es zur Rechtfertigung des letzten Ausspruchs genügen, an die Prognose Kolbe's hinsichtlich der Existenz

isomerer Alkohole und Säuren zu erinnern. Kolbe schloß 1859 aus den Strukturformeln, daß drei Arten von Alkoholen möglich seien, die sich namentlich durch ihr Verhalten bei der Oxydation unterscheiden sollten und die er als primäre, sekundäre und tertiäre bezeichnete. Schon 1862 entdeckte Friedel bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Aceton einen Körper, in dem Kolbe sofort den ersten Repräsentanten der sekundären Alkohole erkannte, während die tertiären Alkohole von Butlerow und Wurtz aufgefunden wurden. Auch Kolbe's Ansichten über die Isomerien bei den Säuren fanden durch die Versuche Markownikow's glänzende Bestätigung.

Es muß hier weiter darauf hingewiesen werden, daß die Frage nach der Natur der Milchsäure, welche zu langen Diskussionen zwischen Kolbe und Wurtz Veranlassung gab, und welche durch die Versuche und Deutungen beider Gelehrten wesentlich geklärt wurde, auch durch konsequente Anwendung der Strukturformeln, wie Kekulé zeigte, ihre Lösung findet. Doch darf auch andererseits die Entdeckung der Isonitrile oder Carbylamine von Hofmann und Gautier hier nicht übergangen werden, welche Verbindungen noch durch Strukturformeln darstellbar waren, aber nur, wenn man neben der Vierwertigkeit auch die Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs zuließ. Sie regte daher den schon mit der Aufstellung des Begriffs Valenz entfachten Streit über konstante und wechselnde Valenz neu an, der auch heute nicht geschlichtet ist. Die Möglichkeit einer solchen Divergenz der Meinungen zeigt am besten, wie wenig korrekt und klar die Grundbegriffe sind, auf denen diese Anschauungen beruhen, und gewiß würden Viele schon deshalb gern diese ganz beiseite geschoben haben, wenn nicht die Erfolge, welche dieselben weiter und weiter erzielten, geradezu staunenswert wären, wenn sich nicht gezeigt hätte, daß besonders bei den weitgehendsten Konsequenzen und bei den kompliziertesten

Substanzen die Übereinstimmung zwischen Theorie und Tatsache sich ganz überraschend gestaltete.

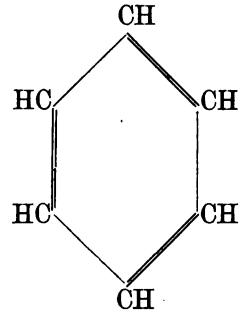
Schon lange unterschied man und zwar rein äußerlichen Merkmalen folgend, neben der Gruppe der Fettkörper, welche mit den Fetten in genetischem Zusammenhang stehen, die der aromatischen Verbindungen. Die letzteren, welche wasserstoffärmer und im allgemeinen von komplizierterer Zusammensetzung sind als die ersten, waren bis zum Anfang der sechziger Jahre weit seltener Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen, was nicht nur darin seinen Grund hatte, daß hier die Verhältnisse noch verwickelter, d. h. die Anzahl der Isomerien zahlreicher sind, sondern auch darin, daß das Material für solche Arbeiten meist schwer zu beschaffen war. Erst nachdem der Gasteer Gegenstand eifriger Forschung geworden, wozu Runge und Mansfield die ersten und wesentlichsten Grundlagen gelegt hatten, nachdem die Technik den Wert der einzelnen Bestandteile erkannt und die Schwierigkeiten ihrer Trennung überwunden hatte, war ein Gebiet der Untersuchung erschlossen, dessen wissenschaftliche und industrielle Bedeutung damals Niemand auch nur entfernt ahnen konnte.

Von den zahlreichen Arbeiten, die jetzt in diesem Gebiet unternommen wurden, hebe ich besonders die in Göttingen, unter Fittig's und Beilstein's Leitung ausgeführten, hervor, und von diesen wieder war die Methode, durch welche man vom Benzol ausgehend die anderen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers künstlich herstellen konnte, das Wichtigste. Damit war der erste Schritt zur Erkenntnis des genetischen Zusammenhangs aromatischer Verbindungen getan. Diesem folgte alsbald ein weiterer von entscheidender Bedeutung.

Im Jahre 1867 veröffentlichte Kekulé seine Untersuchungen über aromatische Verbindungen, welche auch heute noch die Grundlage aller Forschungen auf diesem

Gebiete bilden. Zunächst definiert Kekulé aromatische Verbindungen als Abkömmlinge des Benzols, und er zeigt, daß die meisten derselben einfach als Substitutionsprodukte jenes Kohlenwasserstoffs angesehen werden können. Dadurch gewinnt diese von Faraday 1825 entdeckte Verbindung eine eminente theoretische Bedeutung, und für Kekulé wird ihre Konstitution der Gegenstand eingehender Erörterung. Der Ausgangspunkt derselben bleibt die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs; doch zeigt Kekulé, daß im Benzol die Bindung der einzelnen Kohlenstoffatome eine viel innigere ist als bei den Verbindungen der Fettreihe. Für Kekulé ist das Benzol eine geschlossene Kette, deren sechs Glieder Kohlenstoffatome sind, von denen jedes einzelne ein Wasserstoffatom bindet, während die drei bleibenden Valenzen je an zwei Kohlenstoffatome verteilt sind (Fig. 1). Aus dieser Hypothese folgert Kekulé zwei Sätze, die für die Untersuchung der Isomerien bei den aromatischen Verbindungen von großer Wichtigkeit sind, und deshalb hier angeführt werden mögen. I. Es gibt bei den Derivaten des Benzols, die sich durch Substitution eines Wasserstoffatoms ableiten, keine Isomerie. II. Es gibt stets drei Isomere bei allen Verbindungen, die aus dem Benzol durch Vertretung zweier Wasserstoffatome entstehen.

Fig. 1.



Es ist hier nicht der Ort, auf die Ausarbeitung dieser Gedanken näher einzugehen, doch darf bemerkt werden, daß es nach mehrjährigen Anstrengungen verschiedenen Chemikern gelungen ist, nicht nur diese Hypothesen durch eingehendste Untersuchung der aromatischen Verbindungen zu stützen, sondern auch alle entgegenstehenden Tatsachen

als unrichtig zu erkennen, und die beiden obenerwähnten fundamentalen Sätze unter Zugrundelegung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs aus den Tatsachen selbst zu beweisen. So entstand die Theorie der aromatischen Verbindungen (Ladenburg).

Die Durchführung dieser Ansichten für spezielle Gebiete hat eine Reihe von Experimentaluntersuchungen angeregt, welche die Aufklärung der Konstitution gewisser Verbindungen bezweckten. Von diesen seien als besonders wichtig hier angeführt: Baeyer's Arbeit über die Honigsteinsäure, Fittig's Untersuchung der Piperinsäure und Gräbe's Versuche über die Chinone. Diese letzteren sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil sie in ihrer weiteren Verfolgung zur Erkenntnis führten, daß der Krappfarbstoff, das Alizarin, auch zu den Chinonen gehört, und weil so Gräbe in Gemeinschaft mit Liebermann die künstliche Gewinnung dieses Farbstoffs gelang, wodurch eine der großartigsten Industrien der Gegenwart geschaffen wurde.

Überhaupt darf behauptet werden, daß jene Spekulationen über Benzol und die aromatischen Verbindungen, in der schon angedeuteten Weise zu wissenschaftlichem Material verwertet, einen großen Einfluß auf die Technik, namentlich die Farbentechnik ausübten. Wenn auch die Anilinfarbenindustrie vor jenen theoretischen Arbeiten, namentlich durch A. W. Hofmann's umfassende Untersuchung des Anilins und anderer künstlicher Basen ins Leben gerufen wurde, so hängt ihre Weiterentwickelung wesentlich mit der genaueren Einsicht in die Konstitution aromatischer Verbindungen zusammen. Diese veranlaßte die Entdeckung der isomeren Toluidine (Rosenstiehl und Beilstein), und die Aufklärung der chemischen Natur des Rosanilins (Hofmann, E. und O. Fischer).

Auch die Fabrikation anderer Farbstoffklassen wie die der Phenolfarbstoffe, welche ihren ersten Repräsen-

tanten in der durch Kolbe und Schmitt entdeckten Rosolsäure haben und welche durch die von Baeyer aufgefundenen Phtaleïne eine größere Ausdehnung gewannen, ebenso wie die der Azofarbstoffe, die fast ausnahmslos mit Grieß' wichtigen Arbeiten im Zusammenhang stehen, ist unabhängig von jeder Theorie entstanden, immerhin aber durch diese beeinflußt und wesentlich gefördert worden.

Wenn schon im Eingang dieser Betrachtungen hervorgehoben wurde, daß die Erkenntnis der Isomerie und die stets zunehmende Zahl hierher zu rechnender Tatsachen die Chemiker mehr und mehr veranlaßten, die Frage nach der Konstitution in den Vordergrund ihrer Untersuchungen zu rücken, so muß als wesentliches Hilfsmittel dieser Bestrebungen einer Methode gedacht werden, die, wenn auch schon seit Jahren als möglich erkannt, doch erst in neuerer Zeit von großer Bedeutung wurde. Ich meine die Synthese, welche freilich in manchen Fällen nicht nur Hilfsmittel, sondern das Ziel selbst der Bestrebungen bildet.

Bis zu dem Jahre 1850 waren die analytischen Arbeiten weitaus die vorherrschenden, und wenn auch die so gewonnenen Resultate in manchen Fällen bewundernswert bleiben, wofür Wöhler's und Liebig's Untersuchung der Harnsäure ein schönes Beispiel liefert, so finden diese doch meist erst Bestätigung oder Verwertung durch die Synthese. Bekanntlich ist der Harnstoff der erste synthetisch dargestellte organische Körper, und Wöhler hat sich hierdurch unsterbliches Verdienst erworben, indem er dem Glauben an eine Lebenskraft, unter deren Einfluß alles Organische entstehen sollte, seine wissenschaftliche Berechtigung raubte. Später hat Kolbe durch die Synthese der Essigsäure, welche ihn zur Aufstellung ihrer Formel und zu der Erkenntnis führte, daß alle organischen Säuren Abkömmlinge der Kohlensäure seien, einen weiteren wichtigen Schritt in dieser Richtung getan; ganz besonders

müssen hier aber Berthelot's Verdienste gerühmt werden, der in einem großen Werk mit Nachdruck auf die Bedeutung der Synthese für die organische Chemie hinwies und Methoden zum künstlichen Aufbau von Ameisensäure, Alkohol, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen usw. angab.

Ferner möge hier die Synthese besonders wichtiger Körper wie des Alanins durch Strecker, des Senföls durch Zinin, des Glycins durch Perkin und Duppa, des Taurins durch Kolbe, des Kreatins durch Volhardt, des Leucins durch Hüfner, des Tyrosins durch Erlenmeyer, des Guanidins durch Hofmann und Erlenmeyer, der Krotonsäure durch Kekulé, des Picolins und Collidins durch Baeyer, des Cholins durch Wurtz, des Vanillins durch Haarmann und Tiemann, des Anthracens durch Limpricht, der Honigsteinsäure und des Glycerins durch Friedel, der Traubensäure durch Perkin und Duppa, der Citronensäure durch Grimaux, des Indigoblaus durch Baeyer und durch Heumann, des Piperidins, Piperins und Coniins durch Ladenburg, des Nicotins durch Pictet, des Atropins durch Ladenburg und durch Willstädter, des Ionons (Veilchengeruch) durch Tiemann und Semmler, einiger Terpene durch Wallach, Semmler und Perkin jr., des Kamphers durch Komppa, und mehrerer Conicëine durch Löffler angeführt werden. Von besonderer Bedeutung sind ferner die Synthesen von E. Fischer in der Gruppe der Harnsäure, in der Zuckergruppe und ganz neuerdings seine synthetischen Versuche zur Herstellung von Peptonen und Eiweißkörpern.

Wichtig sind auch die allgemeinen Methoden zur Synthese ganzer Gruppen von Verbindungen. So besitzen wir zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen die Methode von Wurtz, die von Fittig auf die aromatische Reihe ausgedehnt wurde, die Methode von Berthelot, die von Zincke und schließlich die von Friedel und Crafts, welche von allgemeinster Anwendbarkeit ist. Die Synthese von Alkoholen ist möglich geworden durch die Untersuchungen

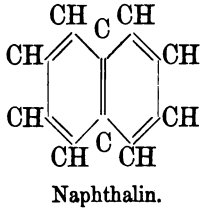
von Kolbe und Frankland, Piria und Wurtz, während Lieben die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode nachwies. Die Phenole können aus den Kohlenwasserstoffen nach einem Verfahren hergestellt werden, welches gleichzeitig von Dusart, Kekulé und Wurtz aufgefunden wurde. Zur Synthese von Säuren ist der Acetessigester, welchen Geuther entdeckt hat, von großer Bedeutung geworden. Die einschlägigen Methoden rühren von Frankland, Duppa, Wislicenus und Conrad her. Auch die von Kolbe und Lautemann aufgefundene Bildung der Salicylsäure, die später durch Kolbe und Schmitt in einer einfacheren Form praktische Bedeutung und allgemeine Anwendbarkeit erlangte, ebenso wie Perkin's Reaktion, die zur Synthese von Zimmtsäure, Cumarin und anderen wichtigen Körpern führte und an frühere Beobachtungen von Bertagnini anknüpft, verdienen hervorgehoben zu werden. Ferner seien erwähnt: Reimer's Verfahren zur Synthese von Aldehyden, Hofmann's Reaktion zur Verwandlung von Amiden in Amine, Desselben Methode zur Isolierung des neben Stickstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffs aus ringförmigen Gebilden, die neuerdings Braun vereinfachte und die zur Konstitutionsbestimmung von Alkaloiden vielfach Verwendung fand, die zur Sauerstoffentziehung wichtige Zinkstaubmethode, welche Baeyer entdeckte, und die Wasserstoffzuführungsmethoden von Ladenburg und die von Sabatier und Senderens. Von erstaunlicher Vielseitigkeit ist Grignard's Methode geworden, die mittels Magnesiums gestattet, aus einer Körperklasse in eine andere überzugehen, z. B. aus Aldehyden und Ketonen Alkohole darzustellen usw.

Bei vielen dieser Untersuchungen ist ein Gedanke verwertet worden, der, wenn auch schon von Gerhardt angedeutet, doch erst von Berthelot und Baeyer klar erkannt und mit Erfolg benutzt wurde. Ich meine die Bedeutung der Kondensationsvorgänge, d. h. das Verständnis für die so häufig in der Natur und bei künst-

lichen Reaktionen stattfindenden Bildungen komplizierter Moleküle aus einfachen, indem sich mehrere gleichartige oder heterogene Moleküle zu einem neuen Molekül vereinigen, meist unter gleichzeitigem Austritt von Wasser, Ammoniak usw. Dahin gehört die schon 1843 von Wiedemann beobachtete Bildung des Biurets aus Harnstoff, ferner die obenerwähnten Synthesen des Benzols aus Acetylen, der Krotonsäure aus Aldehyd, die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus einfachen beim Durchleiten der letzteren durch glühende Röhren, Baeyer's Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen aus Aldehyden und Anhydriden mit Hilfe von Schwefelsäure usw. Außer diesen Kondensationen hat man noch andere kennen gelernt, bei denen innerhalb des Moleküls Wasser, Ammoniak usw. abgegeben wird und die man zur Unterscheidung als innere Kondensationen bezeichnet. Diese haben besondere Wichtigkeit, da in dieser Art der Indigo, das Cumarin, die Aldehydine, das Rosanilin, die Rosolsäure usw. entstehen, und es ist nachgewiesen worden, daß ihre Bildung namentlich bei einer gewissen Art der zweifach substituierten Benzolderivate stattfindet, welche als Orthoverbindungen bezeichnet werden (Hübner, Ladenburg).

Kekulé's Ansicht von der ringförmigen Bindungsweise der Kohlenstoffatome im Benzol hat vorbildlich gewirkt, indem sehr bald für andere Körper, zunächst für Kohlenwasserstoffe, die dem Benzol ähnlich, als Stammsubstanzen einer größeren Reihe von Verbindungen betrachtet werden konnten, geschlossene Ketten (Ringe) angenommen wurden. Zunächst geschah dies für das Naphthalin durch Erlenmeyer, wonach dasselbe als ein Benzoldoppelring mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen erscheint (Fig. 2), und nachdem sich diese Auffassung sehr bewährt hatte und sogar als richtig bewiesen

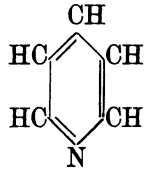
Fig. 2.



Naphthalin.

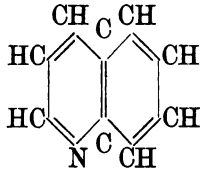
werden konnte, wurden von Gräbe und Liebermann für Anthracen und Phenantren ähnliche Formeln aufgestellt, welche aus drei miteinander verschmolzenen Benzolen bestehen. Später haben Körner und Dewar für Pyridin und Chinolin ähnliche Konstitution angenommen wie für Benzol und Naphthalin, nur daß hier eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist (Fig. 3 und 4). In der Folge wurden

Fig. 3.



Pyridin.

Fig. 4.



Chinolin.

Sauerstoff und Schwefel in den Ringen angenommen, ferner wurden auch Ringe mit weniger und mit mehr als sechs Gliedern konstruiert, und die Anzahl der miteinander verschmolzenen Ringe wurde vermehrt, so daß man jetzt solche mit zehn ja mit zwölf Kernen kennt.

Da hier auf die Isomerien und die hierdurch angeregten Arbeiten so großes Gewicht gelegt wurde, so darf die Entdeckung der physikalischen oder stereochemischen Isomerie nicht übergangen werden. Entscheidend für die Aufstellung einer besonderen Klasse von Isomerieerscheinungen, waren die überaus wichtigen Untersuchungen Pasteur's über die verschiedenen Weinsäuren (1848—1860). Der Nachweis der Existenz von Körpern, die fast in jeder Beziehung identisch sind, aber in bezug auf Kristallform und auf Verhalten gegen polarisiertes Licht einen gewissen Antagonismus zeigen, fügte zu den bisher gekannten materiellen Erscheinungsformen eine neue hinzu, die um so bemerkenswerter war, als Pasteur zeigen konnte, daß eine dritte isomere Weinsäure, die Traubensäure, sich in Rechts- und Linksweinsäure spalten und aus diesen wiederherstellen lasse.

Doch gehe ich auf diese Tatsachen nicht näher ein, da ich denselben schon einen besonderen Vortrag gewidmet habe. (S. Vortrag „Stereochemie".)

Diese mächtige Entwickelung der organischen Chemie hat speziell für unser Vaterland eine besondere Bedeutung gewonnen, da gerade hier die wissenschaftlichen Errungenschaften sehr bald in technische Fortschritte umgesetzt wurden, was um so begreiflicher ist, als auch die meisten hierhergehörigen Entdeckungen in Deutschland gemacht wurden. So sind viele Anilinfarben von Deutschen aufgefunden, die künstliche Gewinnung von Alizarin und Indigo sind fast ausschließlich deutsche Errungenschaften, ebenso wie die Entdeckung der Bittermandelöl-, Pthaleïn- und Azofarbstoffe. Ähnlich steht es mit dem Aufschwung in der Riechstofffabrikation und in der Industrie der künstlichen Arzneimittel: ist doch die künstliche Darstellung des Vanillins, des Ionons und die des Antipyrins in deutschen Laboratorien aufgefunden worden.

Um nicht einseitig zu erscheinen, darf diese gedrängte Skizze nicht geschlossen werden, ohne mit einigen Worten daran zu erinnern, daß auch in anderen Zweigen der Chemie wichtige Entdeckungen zu verzeichnen sind.

Von allgemeinster Bedeutung wurde die Spektralanalyse, über welche im Vortrag 7 berichtet wurde. Ähnliches gilt von dem Zusammenhang der Aggregatzustände, welche den Inhalt des fünften Vortrags bildet. Fundamental ist die Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes durch Guldberg und Waage, welches eine mathematische Behandlung sehr vieler Probleme der Verwandtschaftslehre gestattet, von größter Wichtigkeit wurde auch van't Hoff's Theorie der Lösungen, durch welche die zahllosen älteren und ungenügenden Versuche, über das was Lösung ist ein Verständnis zu gewinnen, einen Abschluß fanden. Gleichzeitig ergab sich wenigstens eine teilweise Erklärung der

sog. Raoult'schen Gesetze, während der andere Teil erst durch Aufstellung der kühnen Arrhenius'schen Hypothese aufgeklärt wurde. Auch die zeitlich viel frühere Entdeckung der Dissoziationserscheinungen durch St. Claire Deville, die Aufstellung der Phasentheorie durch Gibbs, des periodischen Gesetzes, (s. Vortrag 3) und des Begriffs der festen Lösungen durch van't Hoff sind als Merksteine in der Entwickelung der allgemeinen Chemie zu betrachten. Wie weit die Entdeckung der radioaktiven Körper noch führen wird, läßt sich heute noch nicht übersehen, und ich werde versuchen, in einem späteren Vortrag diesen rätselhaften und wunderbaren Erscheinungen gerecht zu werden.

Die Mineralchemie hat Großes geleistet, indem sie die von Mitscherlich und Sénarmont erschlossenen Wege der Nachbildung von Mineralien verfolgt und ausgebildet hat. Die hierher gehörigen Bemühungen gipfeln in der künstlichen Darstellung des Diamanten (Moissan) und der von Rubinen (Gaudin). Die letzteren werden jetzt im Großen dargestellt und stehen den natürlichen weder an Glanz noch an Farbe nach.

In der anorganischen Chemie kann nur das Wichtigste Erwähnung finden. Nicht nur hat sich die Zahl der Elemente bedeutend vermehrt, auch die Verbindungen derselben sind genauer durchforscht worden. Von besonderer Bedeutung ist die Entdeckung der seltenen Bestandteile der Luft: Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon durch Lord Raileigh und Ramsay, die allotropen Formen des Sauerstoffs und des Phosphors, die Herstellung wichtiger neuer Stickstoffverbindungen, des Hydroxylamins (Lossen), des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure (Curtius), und mehrerer neuer Siliciumverbindungen, von denen das Jodsilicium SiJ_4 (Friedel), das Siliciumchloroform $SiCl_3H$, das Siliciumhexachlorür Si_2Cl_6 und Oxychlorür Si_2OCl_6 die Siliciumameisen und -oxalsäure (Friedel und Ladenburg), hervorzuheben sind. Erwähnt sei auch die Entdeckung

ganzer Verbindungsklassen, so der Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle (Moissan), der Karbide vieler Metalle, unter denen das Calciumkarbid (Wöhler), das zur Darstellung des Acetylens im Großen dient, besonders genannt zu werden verdient. Von großer technischer Wichtigkeit ist die Verwertung der Elektrolyse zur Metallgewinnung, die bei der Herstellung des Aluminiums (Héroult) alle anderen Methoden verdrängte. Eine totale Umwälzung in der Industrie bedeutet das Ammoniakverfahren zur Gewinnung von Soda, wodurch der altbewährte Leblancprozeß in sehr schlimme Lage gekommen ist, ebenso wie das neue Kontaktverfahren der Schwefelsäurefabrikation dem alten Bleikammerprozeß eine schwere Konkurrenz macht. Interessant und wichtig ist das Thermitverfahren (Goldschmidt), bei dem die hohe Verbrennungswärme des Aluminiums zur raschen Erzeugung sehr hoher Temperaturen (2000° und darüber) benutzt wird, und vermittels dessen man viele Metalle wie Chrom, Mangan, Wolfram, Nickel und Kobalt usw. in einem Zustand der Reinheit gewinnen kann, den vordem zu erreichen nicht möglich war. Aus der Metallurgie soll hier nur das Wichtigste, die Herstellung von Bessemer-, Martin- und Gußstahl angeführt werden. Schließlich sei erwähnt, daß die alten Beobachtungen Bayle's und Scheele's über die Veränderungen des Chlorsilbers im Licht, Daguerre und Talbot zur Herstellung von Lichtbildern und schließlich zur Photographie geführt haben, einem der vornehmsten Kunstgewerbe der Gegenwart.

Dieses letztere Beispiel zeigt besonders frappant, zu welch' eminenten Konsequenzen für Leben, Wissenschaft und Kunst die geringfügigsten Beobachtungen leiten können, während andererseits diese ganze Zusammenstellung dafür Zeugnis ablegt, daß alle gebildeten Nationen gemeinsam an dem Werk des Fortschritts arbeiten und daß nur Der ein Verständnis für die Geschichte einer Wissenschaft gewinnen kann, der, frei von nationalem Dünkel, Allen gerecht zu werden versucht.

Das
Radium und die Radioaktivität.

Vortrag,

gehalten 1906 im wissenschaftlichen Verein zu Breslau.

In veränderter Form gedruckt.

Die Entdeckung des Radiums und der Radioaktivität hängt eng zusammen mit Röntgen's Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen. Verschiedene Forscher, namentlich Becquerel, haben die fluoreszierenden Stoffe hinsichtlich der Wirkung der von ihnen ausgesandten Strahlen untersucht, und dabei hat Becquerel gefunden, daß von Uranverbindungen Strahlen ausgehen, die große Ähnlichkeit mit Kathoden- und Röntgenstrahlen besitzen. Namentlich konnte er nachweisen, daß das Uran und viele Uranerze, speziell die Pechblende, die Eigenschaft haben, die gegen Licht geschützte photographische Platte zu schwärzen. Bei weiterer Untersuchung dieser Tatsachen fand Frau Curie im Jahre 1898, daß die Pechblende in dieser Hinsicht viel aktiver ist als das Uran selbst. Daraus schloß Dieselbe, daß es gar nicht das Uran sein könne, dem diese Eigenschaft der Radioaktivität zukäme, sondern daß in demselben und namentlich in den Erzen ein Stoff vorhanden sei, der diese Wirkung ausübe. Sie beschloß, diesen womöglich im reinen Zustand zu isolieren.

Dazu bedurfte es vor allem einer Meßmethode für die Strahlung, da diese den Prüfstein für alle chemischen Reinigungs- oder Trennungsmethoden abgeben mußte.

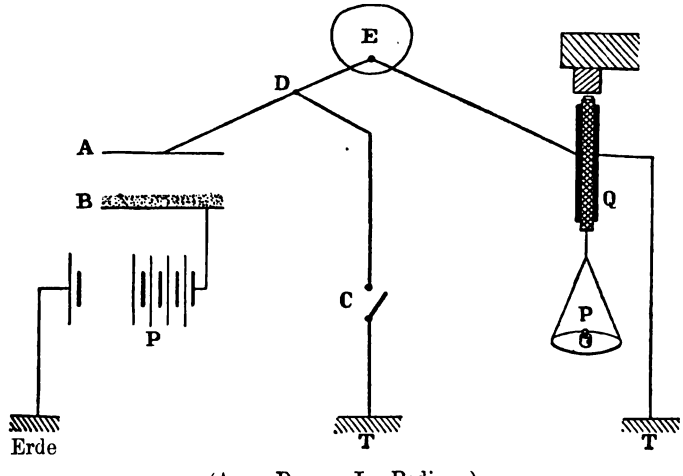
Die photographische Methode erwies sich dazu ungeeignet, da sie zu ungenau, überhaupt als Maß unbrauchbar war. Es zeigte sich nun aber bald, daß alle die Stoffe, welche sog. Becquerel-Strahlen aussenden, auch die Fähigkeit besitzen, die Luft elektrisch leitend zu machen oder wie man jetzt sagt, sie zu ionisieren. Darauf beruht die von

Herrn und Frau Curie angewandte Methode der Messung der Radioaktivität.

Der Apparat Fig. 1 besteht aus zwei Metallplatten A und B, von denen die eine B mit dem einen Pol einer starken Akkumulatorbatterie P verbunden, deren anderer Pol geerdet ist. Die Platte A ist bei Nichtgebrauch des Apparates durch den Draht CD mit der Erde in Kontakt.

Soll nun die Stärke einer radioaktiven Substanz bestimmt werden, so bringt man dieselbe auf die Platte B,

Fig. 1.



(Aus „Danne, Le Radium.)

öffnet bei C und beobachtet den Ausschlag des Elektrometers E. Schon die Geschwindigkeit der Ablenkung der Nadel, welche der Intensität des von B nach A fließenden Stromes proportinal ist, kann zur Messung benutzt werden. Zweckmäßig aber kompensiert man die Ladung der Platte A, so daß die Nullstellung der Nadel erhalten bleibt. Zur Kompensation kann ein piëzoelektrischer Quarz benutzt werden, da die hier in Frage kommenden Ladungen sehr schwach sind[1]).

[1]) Die Piëzoelektrizität wurde von P. Curie entdeckt.

Unter Piëzoelektrizität versteht man die elektrische Erregung, die ein Quarz erfährt, wenn auf ihn senkrecht zur optischen Achse eine Zugkraft ausgeübt wird. Es werden dann die senkrecht zur Achse stehenden Endflächen verschieden elektrisch geladen. Bei Entfernung des Zugs laden sich diese Flächen entgegengesetzt der ersten Ladung.

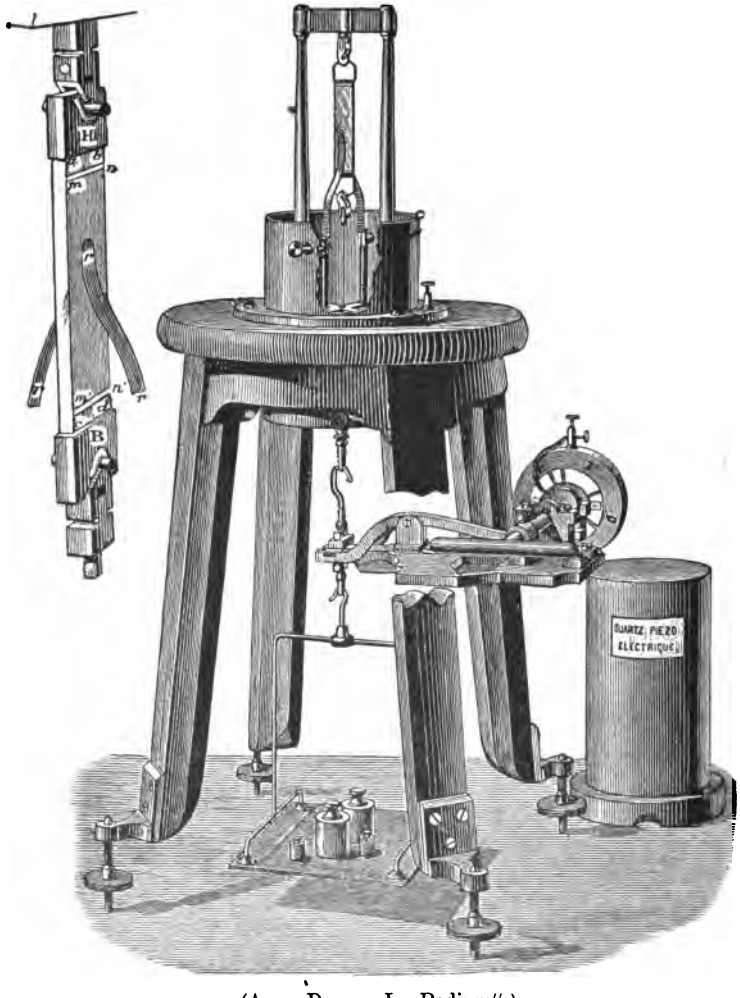
Die senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatte ist auf Fig. 2 (s. S. 214) zu sehen, ihre Enden sind in Metallschuhe H und B eingekittet, von denen der obere H an einem Haken frei aufgehängt ist, der untere mit einer Schale zur Aufnahme der den Druck bewirkenden Gewichte in Verbindung steht. Die Endflächen des Quarzes sind mit isolierten Stanniolblättchen m, m′ und n, n′ bedeckt, auf denen sich die Elektrizität entwickelt, die durch zwei Federn r und r′ mit den elektrischen Meßapparaten resp. mit der Erde in Verbindung gesetzt werden. Man legt nun, indem man zunächst die Verbindung mit der Erde in C herstellt, Gewichte auf die Schale P, so daß der Quarz elektrisch wird, öffnet dann bei C und nimmt nun soviel Gewichte weg, bis die Elektrometernadel auf Null steht, wobei man natürlich darauf zu achten hat, daß dasjenige Ende des Quarzes mit dem Elektrometer in Verbindung gebracht wird, welches der von der radioaktiven Substanz entwickelten Elektrizität entgegengesetzt ist.

Zur Extraktion des Radiums dient namentlich die Pechblende, wie sie besonders in Joachimsthal, und in Freiberg in Sachsen vorkommt. Die Verarbeitung geschieht derart, daß zunächst das zerkleinerte und zerriebene Erz mit Soda geröstet und dann mit Schwefelsäure ausgezogen wird. Hierdurch geht das Uran in Lösung. Der Rückstand, der früher als wertlos fortgeworfen wurde, ist vier bis fünfmal so aktiv wie Uran, und daraus wird das Radium dargestellt.

Nach vorhergehender Behandlung mit Salzsäure, wobei das Radiumsulfat nicht angegriffen wird, wird der Rück-

stand mit Soda längere Zeit gekocht, wodurch das Radiumsulfat in Karbonat verwandelt wird. Dies wird sorgfältig

Fig. 2.



(Aus „Danne, Le Radium".)

gewaschen, dann mit Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Eine Tonne Rückstand liefert so 10—20 K.

Rohsulfate, deren Aktivität etwa sechzigmal so groß ist, wie die des Urans. Zur Reinigung werden sie abermals durch Kochen mit konzentrierter Sodalösung in Karbonate verwandelt und diese durch Salzsäure in Chloride übergeführt. Letztere werden zur Trockne gedampft und nun mit konzentrierter reiner Salzsäure gewaschen, dabei geht das Chlorcalcium in Lösung, während radiumhaltiges Chlorbarium zurückbleibt. Zweckmäßig löst man dies in Wasser, fällt durch Soda, löst dann in Bromwasserstoffsäure und fraktioniert die Bromide durch sehr häufig wiederholte Kristallisation. Radiumbromid ist schwerer löslich als Bariumbromid, kristallisiert also zuerst aus.

Das schließlich gewonnene Radiumbromid hat etwa die 1000000fache Aktivität des Urans. Das Metall daraus ist noch nicht isoliert aus Mangel an Material. Die Verbindungen sind den Baryumverbindungen ähnlich, doch schwerer löslich. Das Spektrum derselben entspricht etwa dem Spektrum der Erdalkaliverbindungen, und zeichnet sich durch drei Linien aus, eine in Blau λ: 468.3 $\mu\mu$, [1]) eine in Violett λ: 443.0 $\mu\mu$ und eine im Ultraviolett λ: 381.5 $\mu\mu$. Die Bestimmung des Atomgewichts unter Annahme der Formel $RdBr_2$ gelang bei Benutzung eines Präparates, das spektroskopisch fast kein Baryum zeigte. Sie ergab 225, so daß das Radium in der periodischen Reihe (s. Vortrag 3) in die zweite Gruppe, also unter das Baryum und in die Horizontalreihe des Urans zu stehen kommt.

Die Salze leuchten im Dunkeln und färben sich nach kurzer Zeit, auch färben sie das Glas in dem sie aufbewahrt werden. Sie entwickeln fortwährend Wärme, so daß die Temperatur in einem gegen Wärmestrahlung und -leitung geschützten Gefäß (einer Dewar'schen Flasche), das $RdBr_2$ enthält, stets höher als in einem solchen ist, das statt dessen $BaBr_2$ enthält. Die Wärmeentwickelung ist

---

[1]) $\mu\mu$ bedeutet $^1/_{1000000}$ Millimeter, λ ist die Wellenlänge des Lichts.

mittels des Bunsen'schen Eiskalorimeters gemessen worden, und es hat sich ergeben, daß 1 g Radium in der Stunde 80 kleine Kalorien entwickelt, d. h. eine Wärmemenge, die genügt, um 80 g Wasser um 1° C. zu erwärmen.

Die Radiumsalze geben dreierlei Strahlen aus, die α, β und γ-Strahlen genannt werden. Die α-Strahlen, welche die weitaus intensivsten sind, etwa 90 Proz. der ganzen Strahlungsenergie ausmachen, werden durch Magnete nur wenig abgelenkt, aber entgegengesetzt den β- und Kathodenstrahlen. Sie sind wenig durchdringend und haben die Eigenschaft der Kanalstrahlen, d. h. sie sind geladen und verhalten sich wie fortgeschleuderte positive elektrische Teilchen. Sie bringen einen Sidot'schen Schirm [1]) in eigentümlicher Weise zum Leuchten, sie sind es fast ausschließlich, die die Luft leitend machen, und sie werden von der Luft stark absorbiert.

Die β-Strahlen werden wie die Kathodenstrahlen durch einen Magneten sehr stark abgelenkt, was durch folgendes Experiment demonstriert werden kann.

Man bringt ein, das Radiumsalz R enthaltendes Glasgefäß an das Ende eines dickwandigen Bleirohres (s. Fig. 3 S. 217), welches selbst zwischen die Schenkel eines Elektromagneten und normal zur Pollinie NS gerichtet ist. In einiger Entfernung von dem Bleirohr wird ein geladenes Elektroskop aufgestellt, das alsbald durch die vom Radiumsalz ausgesandten Strahlen entladen wird. Leitet man aber einen starken elektrischen Strom durch den die Eisenkerne umgebenden Draht, so daß das Eisen magnetisch wird, so hört die Wirkung auf das Elektroskop fast auf, da die β-Strahlen auf die Wände des Bleirohres geworfen, und die α-Strahlen von der Luft zurückgehalten werden, so daß nur noch die γ-Strahlen eine, wenn auch sehr geringe Wirkung ausüben können.

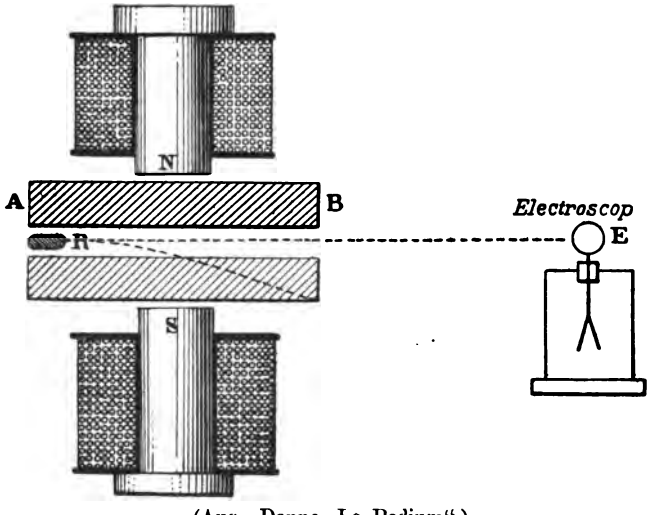
---

[1]) D. h. eine mit Zinkblende bestrichene Platte.

Ferner besitzen die β-Strahlen ein starkes Durchdringungsvermögen, da sie selbst durch mehrere Millimeter starke Bleiröhren hindurchgehen können. Wir müssen sie als negativ geladene elektrische Teilchen (Elektronen) betrachten. Sie besitzen nicht alle die gleiche Geschwindigkeit.

Die γ-Strahlen scheinen den Röntgenstrahlen analog, und zeichnen sich wie jene durch ein sehr starkes Durch-

Fig. 3.



(Aus „Danne, Le Radium".)

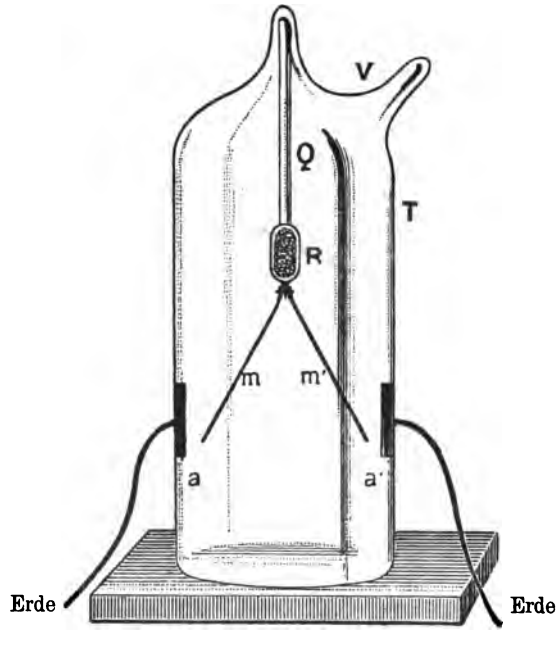
dringungsvermögen aus, so daß sie durch mehrere Centimeter Blei hindurchgehen. Sie werden durch den Magneten nicht abgelenkt, und offenbar durch eine Wellenbewegung des Äthers hervorgerufen.

Die sehr auffallende Erscheinung, daß sich die Radiumsalze fortwährend mit Elektrizität selbsttätig laden, läßt sich durch nachstehenden Versuch beweisen.

In dem Glasgefäß (Fig. 4) T hängt an einem Quarzstift Q ein Röhrchen R, das ein Radiumsalz enthält. m

und m′ sind zwei dünne Goldblättchen, die als Elektroskop wirken, a und a′ sind zwei Metallblättchen, die mit der Erde verbunden sind. Das Glasgefäß T wird, indem man V mit einer Pumpe verbindet, luftleer gepumpt, worauf bei V zugeschmolzen wird. Durch die Elektrizitäts-

Fig. 4.



(Aus „Danne, Le Radium".)

entwickelung im Radiumsalz laden sich die Goldblättchen, gehen auseinander und berühren schließlich a und a′, worauf sie wieder zusammenfallen, doch alsbald spreizen sie sich von neuem, werden wieder durch die Verbindung mit der Erde entladen usw.

Die vom Radium ausgesandten Strahlen bewirken starke Fluoreszenz, namentlich die Platincyanverbindungen,

Diamant, Sidot'sche Blende, Thüringer Glas zeigen mehr oder weniger lebhaftes Leuchten, die Salze der Alkalien werden durch längere Berührung mit Radiumbromid gefärbt, Luft wird ozonisiert, Papier wird gefärbt und bröcklig. Sie wirken auf die photographische Platte, und man kann durch sie Radiographien erhalten, ähnlich wie durch Röntgenstrahlen. Dieselben machen die Luft leitend, wie durch folgenden Versuch gezeigt werden kann. Stellt man eine Funkenstrecke her, so daß gerade kein Funke mehr überspringt, und nähert man ein in ein Glas eingeschlossenes Radiumsalz, so entstehen sofort Funken. Diese Salze üben sehr starken Reiz auf die Haut aus. Läßt man sie einige Zeit darauf einwirken, so entstehen schwer heilende Wunden. Man hat in der Folge versucht, Lupus und Krebs usw. durch Radiumsalze zu heilen, und bereits wesentliche Erfolge erzielt. Alle, längere Zeit in der Nähe von Radiumsalzen aufbewahrte Körper werden radioaktiv und zeigen dann, auch wenn man das Radiumsalz entfernt, die Eigenschaften des Radiums. Man nennt dies induzierte Radioaktivität. Diese nimmt allmählich ab und verschwindet schließlich. Um solche Erscheinungen zu beobachten, muß man die Körper direkt oder mittels eines Gases mit dem Radiumsalz in Verbindung bringen. Diese induzierte Radioaktivität rührt daher, daß die betreffenden Substanzen Radiumemanation aufnehmen und sich damit beladen.[1])

Die Emanation des Radiums führte zu sehr interessanten und wichtigen Erscheinungen.

Die Radiumsalze geben nämlich beständig eine Emanation aus, wie dies zuerst von Giesel beobachtet, dann von Rutherford und Soddy, besonders aber von Ramsay untersucht wurde.

Die Emanation ist ein Gas, das den Gasgesetzen folgt

---

[1]) Das gilt nicht vom Leuchtendmachen phosphoreszierender oder fluoreszierender Körper.

und bei niederer Temperatur (in flüssiger Luft) verflüssigt wird. Diese Emanation findet sich auch in der Erde und in allen Körpern die der Erde entstammen, also in der Luft der Keller, in Tiefbohrungen, in den Mineralquellen, dem nicht destillierten Petroleum, dem Fangoschlamm usw. Diese letzteren Tatsachen, die Elster und Geitel fanden, können zu wichtigen Konsequenzen führen, eventuell verdanken manche Mineralquellen ihre Heilwirkung minimalen Quantitäten von Radium oder anderen radioaktiven Stoffen.

Bemerkenswerte Beobachtungen über das Radium hat Ramsay gemacht und diese sind von vielen Forschern bestätigt worden. Wenn man die Radiumemanation in einem Quarzrohr auffängt, so leuchtet das Rohr zunächst im Dunkeln sehr hell und liefert ein bisher unbekanntes Spektrum. Nach einiger Zeit wird das Leuchten schwächer, und verschwindet schließlich vollständig. Wenn man jetzt das Spektrum wieder untersucht, so findet man das Heliumspektrum.

Einer Hypothese von Rutherford und Soddy folgend, die von diesen vor dem Bekanntwerden der obigen Tatsachen aufgestellt wurde, glaubt Ramsay annehmen zu müssen, daß das Radium sich zunächst in die Emanation das sog. Exradio verwandle, und dieses dann in Helium, d. h. er glaubt an eine Verwandlung eines Elements in ein anderes, was man bisher für absolut ausgeschlossen hielt. Dieses Zerfallen des Radiums ist mit einer Wärmeentwickelung verbunden, von der schon oben die Rede war, und die durch diese Annahme ihre Erklärung findet. Man hat auch versucht aus der Geschwindigkeit, mit der die Emanation aus dem Radium entsteht, den Verlust an Gewicht zu berechnen, den dasselbe erleidet, und glaubt annehmen zu dürfen, daß nach 26000 Jahren nur noch $^1/_{1000\,000}$ von dem Radium übriggeblieben sein könne.

Noch viel erstaunlicher sind die Tatsachen, die Ramsay im letzten Jahre veröffentlicht hat. Er schließt aus den-

selben, daß sich die Emanation, wenn sie vorher durch Wasser geleitet war, nicht in Helium, sondern in Neon verwandle, das mit dem Helium in dieselbe Gruppe der periodischen Reihe gehört, aber ein wesentlich höheres Atomgewicht und ein anderes Spektrum besitzt. Ferner glaubt er den Nachweis geführt zu haben, daß, wenn die Emanation mit Kupfersulfat längere Zeit in Berührung geblieben ist, weder Helium noch Neon, sondern Argon gebildet werde. Er glaubt außerdem aus seinen Untersuchungen folgern zu dürfen, daß bei den letzten Versuchen auch das Kupfer umgewandelt werde, und zwar soll sich aus demselben Lithium in kleinen, und Natrium in etwas größeren Mengen bilden, also zwei Elemente die wieder mit dem Kupfer in eine Gruppe der periodischen Reihe gehören (s. Vortrag 3).

Wenn auch diese Schlüsse sich auf Tatsachen stützen, so klingen sie doch zunächst sehr unwahrscheinlich, ja sogar mehr als das. Namentlich gilt dies von der Verwandlung des Kupfers in Lithium und Natrium, was doch allen Versuchen des vergangenen Jahrhunderts über die Beständigkeit der Elemente widerspricht.

Anders freilich verhält es sich mit der Verwandlung des Radiums in Helium, eventuell in Neon und Argon, da zu viele Versuche bekannt sind, die auf eine Umwandlung der radioaktiven Körper, Radium, Thorium und Uranium hinweisen. Auf die Bezeichnung als Elemente müßten sie allerdings dann verzichten.

Unter diesen Versuchen sind namentlich die von Rutherford und Soddy über die Umwandlung des Thors mit großem Scharfsinn ausgeführt, so daß es schwer fällt, ihnen die Beweiskraft abzusprechen. Da diese Versuche außerdem sehr durchgearbeitet sind und zu verhältnismäßig einfacheren Resultaten geführt haben, als die beim Radium, so glaube ich, Ihnen von jenen sprechen zu dürfen, um Ihnen einen Begriff zu geben, von dem was man jetzt Disintegrations- oder Zerfalltheorie nennt. In dieser Theorie

wird angenommen, daß die Atome radioaktiver Substanzen unbeständig sind, und daß in jeder Sekunde ein bestimmter Bruchteil der vorhandenen Atome instabil wird und mit explosionsartiger Heftigkeit zerfällt, welcher Vorgang meist mit der Ausschleuderung einer α- oder β-Partikel oder beider zugleich begleitet ist. Der Rest des Atoms ist um eine α-Partikel, von dem Rutherford die Identität mit einem Heliumatom annimmt, leichter als das unzersetzte Atom und bildet das Atom einer neuen Substanz, die sich von der ursprünglichen in jeder Beziehung unterscheidet.

Im Fall des Thoriums wird z. B. angenommen, daß das Thorium-X-Atom aus dem Thoriumatom durch Ausschleuderung einer α-Partikel entsteht. Thorium-X verwandelt sich dann weiter auch wieder unter Ausstoßung einer α-Partikel, und mit einer gewissen Geschwindigkeit in die Emanation, die dann auch zerfällt.

„Diese Theorie trägt nicht nur allen Prozessen Rechnung, die sich im Thorium abspielen, sondern läßt sich auch auf alle anderen radioaktiven Körper übertragen."

Bei allen diesen Umwandlungen scheint ein und dasselbe Gesetz die Geschwindigkeit der Vorgänge zu beherrschen, das sog. Exponentialgesetz, welches aussagt, daß in der gleichen Zeit stets der gleiche Prozentsatz der noch vorhandenen Atome zerfällt, wodurch die Zahl dieser und gleichzeitig die Aktivität exponential abnehmen. Man kann dies mathematisch durch die Gleichung formulieren:

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{J_t}{J_0} = e^{-\lambda t},$$

worin N_0 und J_0 die zu Beginn des Versuchs vorhandenen aktiven Atome, resp. die Intensität der Aktivität gemessen durch ein geeignetes Elektrometer (vergl. S. 212), N_t und J_t dieselben Größen nach der Zeit t, e die Basis der natürlichen Logarithmen (2,7182818 ...) und λ für den

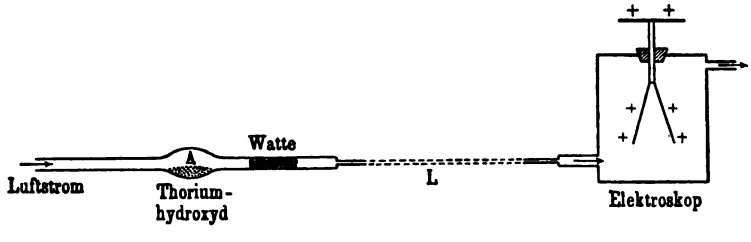
bestimmten Vorgang eine Konstante bedeutet, die sog. Aktivitätskonstante, die wie es scheint, unabhängig ist von der Temperatur, dem Aggregatzustand und sogar von der Verbindungsform, in der sich das radioaktive Element befindet. Diese Konstante läßt sich mit einer ganz außerordentlichen Genauigkeit bestimmen, und durch sie wird eine radioaktive Umwandlung noch genauer charakterisiert als ein Element durch sein Spektrum. λ kann sehr einfach dadurch festgestellt werden, daß man nach gewissen Zeiten t den Abfall der Aktivität, d. h. $\frac{J_t}{J_o}$ bestimmt. Die Gleichung $\ln \frac{J_t}{J_e} = -\lambda t$, die aus der obigen ohne weiteres folgt, führt dann zur Bestimmung von λ. Meist bestimmt man t_1, die Zeit wo die Aktivität auf die Hälfte gesunken, gleichzeitig auch die Hälfte der Atome zerfallen ist. Dann wird

$$\ln_2 = -\lambda t_1$$

$\frac{1}{\lambda}$ wird die „mittlere Lebensdauer“ eines Atoms genannt.

Gehen wir nun näher auf den Zerfall des Thoriums ein, so wurde zunächst konstatiert, daß das Thorium eine

Fig. 5.



Emanation bildet, und zwar läßt sich das leicht durch einen einfachen Versuch zeigen, der durch obenstehende Figur 5 illustriert wird. In die Kugel A werden etwa 50 g

Thorhydroxyd gefüllt und darüber ein langsamer Luftstrom geleitet, der durch eine enge etwa 1 m lange Röhre zu dem mit positiver Elektrizität geladenen Elektrometer gelangt. Sobald die Luft von A dort angekommen ist, fallen die Goldblättchen schnell zusammen. Unterbricht man den Luftstrom, so nimmt die Geschwindigkeit der Goldblättchen ab und erreicht nach 54 Sekunden etwa den halben Wert des ursprünglichen. Man nennt deshalb 54 Sekunden die Abfallperiode des Zerfalls der Emanation, welche auch dem Exponentialgesetz folgt, so daß die Aktivität nach 108 Sekunden auf ein Viertel, nach 162 Sekunden auf ein Achtel des Anfangswertes gesunken ist.

Ehe wir uns mit den Zerfallprodukten der Thoriumemanation beschäftigen, müssen wir noch ein Zwischenprodukt kennen lernen, das aus dem Thorium zunächst gebildet wird und als der eigentliche Erzeuger der Emanation anzusehen ist.

Wird nämlich eine Lösung von Thornitrat mit Ammoniak versetzt, so fällt das Thorhydroxyd so gut wie quantitativ aus. Filtriert man von dem Niederschlag und dampft die Mutterlauge ein, so bleibt nur ein äußerst geringer Rückstand, Thor-X genannt, der aber in seiner Wirkung auf das Elektrometer etwa 1000mal so aktiv ist als das Thornitrat. Gleichzeitig hat das von Thor-X befreite Thorhydrat seine Aktivität bis auf einen kleinen Rest eingebüßt, gewinnt diese aber mit der Zeit wieder, woraus hervorgeht, daß das Thor-X die Ursache der Aktivität des Thors gewesen ist, und daß es aus diesem wieder entsteht, so daß das Thor nach einiger Zeit seine frühere Aktivität wieder erlangt, während die des Thor-X abnimmt, und zwar mit einer Periode von etwa fünf Tagen, d. h. nach dieser Zeit ist die Aktivität auf die Hälfte gesunken. Dies beruht eben darauf, daß es in die Emanation übergeht. Aber auch diese verändert sich mit der Zeit, und zwar verwandelt sie sich in einen festen Körper,

der sich auf Stäben, über die die Emanation geleitet wird, niederschlägt. Mit der Emanation verschwindet auch ihre Aktivität, und findet sich in dem Niederschlag wieder. Dieser aber verhält sich bei näherer Untersuchung sehr merkwürdig, bald zeigt er eine lange Periode (von etwa elf Stunden), bald eine kurze, so daß die Periode (d. h. die Zeit, die bis zur Halbierung der Aktivität verstreicht) nur etwa eine Stunde beträgt. Rutherford macht deshalb die Annahme, daß dieser aktive Niederschlag aus zwei verschiedenen aktiven Körpern, dem Thorium A und dem Thorium B bestehe, von denen das erstere, das eine Periode von elf Stunden habe, sich in das letztere mit der Periode von 55 Minuten umwandle.

Für diese Auffassung gibt Rutherford eine ganze Reihe von Gründen und Versuchen an, von denen nur einige hier mitgeteilt werden sollen. Wenn man den Stab mit dem aktiven Niederschlag, den man in ein weites Bleirohr steckt, durch einen elektrischen Strom kurze Zeit auf 800—1000° erhitzt, so zeigt sich der wieder erkaltete Stab noch immer aktiv, hat aber eine Periode von etwa 55 Minuten, während die Aktivität des Bleirohres eine Aktivität von elf Stunden zeigt, was dahin zu deuten ist, daß das Thor A leichter flüchtig als Thor B ist und bei dem Versuch in das Bleirohr sublimiert, während Thorium B sich erst bei 1200° verflüchtigt.

Wird der aktive Niederschlag in Salzsäure gelöst und dann elektrolysiert, d. h. ein elektrischer Strom hindurchgeleitet, so erhält man je nach den Bedingungen entweder ein Produkt mit einer Periode von elf Stunden, bald ein solches mit einer 55 Minuten-Periode.

Auch andere Versuche machen es wahrscheinlich, daß aus der Emanation zunächst ein strahlenloses Produkt Thor A mit einer Periode von elf Stunden entsteht, das sich aber weiter in Thorium B umwandelt, das α-, β- und

Tabelle der Umwandlungsprodukte des Thoriums.

Radioaktives Produkt	Periode	Strahlenart	Einige physikalische und chemische Eigenschaften.
Thorium	ca. 10^9 Jahre	α	Unlöslich in Ammoniak.
Thorium-X	3,65 Tage	α	Kann vom Thorium durch seine Löslichkeit in Ammoniak und Wasser, durch Elektrolyse und mit Hilfe von Fumarsäure und Pyridin getrennt werden.
Emanation	54 Sekunden	α	Ein chemisch träges Gas von hohem Molekulargewicht, kondensiert sich aus einem Gasgemisch bei -120^0.
Thorium-A	11 Stunden	—	Niedergeschlagen auf der Oberfläche von Gegenständen; im elektrischen Felde auf der negativen Elektrode konzentriert; löslich in starken Säuren; bei hohen Temperaturen flüchtig. A ist flüchtiger als B. A kann von B durch Elektrolyse und auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit getrennt werden.
Thorium-B	1 Stunde	α, β, γ	
Thorium-C	?	α, β, γ	

γ-Strahlen aussendet und in 55 Minuten die Hälfte seiner Aktivität verliert.

Was aus Thor B bei dem Zerfallen entsteht, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, man hat das Produkt Thor C genannt, ohne es bisher charakterisiert zu haben. Dagegen haben Versuche von Hahn es wahrscheinlich gemacht, daß zwischen Thor und Thor-X noch eine Phase, das Radiothor, vorhanden ist, über dessen nähere Eigenschaften ich aber hier nicht weiter berichten kann.

Die ganze Familie des Thors mit ihren wesentlichsten Eigenschaften läßt sich aus umstehender Tabelle ersehen, die ich Rutherford's Untersuchungen entnehme.

Ähnlich, nur noch viel komplizierter ist die Reihe der Umwandlungsprodukte des Radiums. Ich will darauf hier nicht eingehen, doch bemerken, daß man neuerdings glaubt, in dem Ionium die Muttersubstanz des Radiums entdeckt zu haben, und daß unter des letzteren Umwandlungsprodukten das sog. Radium F identisch mit dem Polonium, der ersten von Frau Curie entdekten radioaktiven Substanz, und mit dem Radiotellurium von Marckwald zu sein scheint.

Damit will ich meinen Vortrag schließen, nicht etwa weil ich mein Thema erschöpft habe, was innerhalb einer Stunde unmöglich ist, sondern weil ich glaube, Ihnen einen Einblick in eine neue und wunderbare Welt der Erscheinungen verschafft zu haben, in ein Gebiet, das vielleicht bestimmt ist, große Umwälzungen in unserer Wissenschaft hervorzurufen. Vorerst aber erscheint es mir richtig, keine zu weitgehenden Konsequenzen zu ziehen, sondern zunächst die Entwickelung dieses noch so jungen Gebiets abzuwarten, um daraus die Tragweite desselben zu erkennen.

Jedenfalls aber haben auch diese Erfahrungen uns wieder überzeugen müssen, daß unsere Forschungen noch ganz unerwartete und unvorherzusehende Ergebnisse liefern können und daß das berühmte Wort: Ignoramus et ignorabimus, auf Naturwissenschaften nicht angewendet werden sollte.

Über den

Einfluß der Naturwissenschaften

auf die

Weltanschauung.

Rede, gehalten auf der Naturforscherversammlung in Kassel,
am 21. September 1903.

Unveränderter Abdruck.

Im 1. Buch Moses steht zu lesen: Gott sprach: Es werde Licht. Und es ward Licht.

Hell in den Köpfen ward es aber erst, als die Heiligkeit der Bibel bezweifelt, und sie wie alle Bücher als Menschenwerk angesehen wurde.

Der erste denkende Mensch war ein Religionsstifter. Seine Philosophie mußte ihm seine Abhängigkeit von der Natur aufdrängen, und so ist wohl zuerst der Gottesbegriff, wahrscheinlich die Vielgötterei entstanden. Mit der Zeit aber findet sich der Mensch auf der Erde zurecht, er fühlt sich dann als ihr Herrscher, und nun spricht er das stolze Wort: Gott schuf den Menschen nach seinem Ebenbild.

Damals sah man die Erde im Mittelpunkt der Welt, die Sonne und alle Gestirne bewegten sich um sie. Daher auch die Zärtlichkeit und Sorge, mit der Gott sein Geschöpf umgibt. Dessen Wohl und Wehe gehen ihm nahe, und jederzeit findet der Fromme bei ihm Gehör. Er richtet streng, aber gerecht und scheut kein Wunder, wo es gilt, die Tugend zu belohnen, das Laster zu bestrafen. Damals waren Gottesfurcht und Gottesdienst des Lebens Endzweck, und alle Moral kam aus der Religion: Die zehn Gebote empfing Moses aus der Hand des Schöpfers.

Aber die Welt wurde schlecht und schlechter, das größte Wunder geschah: Gott schickte den Menschen seinen eingeborenen Sohn, um sie zu bekehren und zu erlösen. Christus aber mußte elend zugrunde gehen, damit eine verjüngte neue Religion entstehen konnte.

Unsere heutige Kultur wurzelt jedoch nicht im Christentum allein, sehr vieles danken wir den Heiden, zumal den Griechen.

Ja, die Hellenen!

„Wie anders wirkt dies Zeichen auf uns ein!“

Wer könnte dem Zauber des Griechentums widerstehen! Sie waren das auserlesene Volk der Erde, und doch haben sie nie einen Jehovah gekannt! Was haben sie nicht alles in ihrer kaum 1000jährigen Geschichte geleistet, welche Fülle von glänzenden Namen haben sie uns hinterlassen, welche Literatur, welche Plastik und Architektur! Aber auch ihre Staatsmänner und Philosophen fordern noch heute unsere Bewunderung heraus. Berühmt sind ihre Mathematiker, Jeder kennt die Namen eines Pythagoras, Euklid und Archimedes und weiß damit einen Begriff oder einen Lehrsatz zu verbinden. Weniger bekannt sind die griechischen Astronomen, Geographen und Naturforscher, und doch haben sie auch in diesen Wissenschaften Großes geleistet. Pythagoras nahm schon die Kugelgestalt der Erde an, Aristarch von Samos versetzte die Sonne in den Mittelpunkt der Welt. Hipparch bestimmte Distanzen und Größen von Sonne und Mond, Ptolemäus fertigte Erdkarten an, in denen Europa und einige Teile Asiens und Afrikas ziemlich richtig verzeichnet sind. — Und welche Fülle von Beobachtungen über die Tierwelt verdanken wir Aristoteles, in dem wir einen Cuvier des Altertums verehren dürfen! Seine philosophischen Theoreme beherrschten das ganze Mittelalter, obgleich er hier viel weniger originell war und vieles Empedokles und Demokritos entlehnte.

Mit dem Sturz des römischen Reichs und mit der Völkerwanderung gingen alle diese Ansätze wieder verloren, und das Mittelalter breitete seine tiefen Schatten aus. Unwissenheit und Aberglaube sind die herrschenden Mächte, in ihrem Gefolge erscheinen Intoleranz, Inquisition,

Hexenverfolgung, religiöser Wahnsinn usw. Auch die führenden Geister lehren Unsinn. Hören wir, was im 6. Jahrhundert, also 400 Jahre nach Ptolemäus, ein damals berühmter Mönch Cosmas, der auch wie jener in Alexandrien lebte, über die Welt zu sagen weiß:

„Die Welt ist ein flaches Parallelogramm, dessen Länge von Ost nach West doppelt so groß ist als seine Breite von Norden nach Süden. Im Mittelpunkt liegt die von uns bewohnte Erde, vom Ozean umgeben. Im Norden der Welt ist ein hoher konischer Berg, um den Sonne und Mond beständig kreisen. An den äußersten Ecken der Erde ist der Himmel befestigt, der aus vier hohen Wänden besteht, die sich zu einer großen Höhe erheben und an ein gewölbtes Dach stoßen. Das so entstehende Gebäude, dessen Fußboden unsere Erde ist, wird durch das Firmament in zwei Stockwerke geteilt, von denen das eine von den Seligen, das andere von den Engeln bewohnt wird."

Da müssen wir doch des Goethe'schen Wortes gedenken:

„Mich dünkt, ich hör' ein ganzes Chor
Von hunderttausend Narren sprechen."

Fast ein Jahrtausend vergeht, bis die Stimme der Vernunft wieder gehört wird.

Erst mit der Zeit des Humanismus und der Vertreibung der Scholastik darf von einem Erwachen der Wissenschaften die Rede sein. Vorher trieben Pseudowissenschaften ihr Wesen, wie Alchimie und Astrologie.

Ein Künstler war es, ein Poet, Francesco Petrarca, der das Altertum zuerst wieder an das Tageslicht zog. In ihm war eine leidenschaftliche, verzehrende Sehnsucht nach der geistigen Größe des alten Rom vorhanden, er hat sein ganzes langes Leben dem Aufsuchen und der Verbreitung von Handschriften und Codices alter römischer Autoren gewidmet. Namentlich waren es die Werke eines

Cicero und Vergil, die er zu neuem Leben erweckte. Mit der griechischen Sprache wurde er erst spät und mangelhaft vertraut, doch war er schon vorher in den Besitz eines Homer gekommen, den man ihm aus Griechenland gesandt hatte. Lange hat es gedauert, bis der Geist des Hellenismus aus der Asche wieder aufstieg. Hier hören wir Boccaccios Namen nennen, der den Meisten nur als Novellist bekannt, ebenso wie Petrarca als Dichter liebeatmender Sonette. Beider Bedeutung und Größe liegt aber in der begeisterten Verehrung der Antike und der Wissenschaft.

In Deutschland beginnt der Humanismus erst etwa 100 Jahre später, in der Mitte des 15. Jahrhunderts, er wird hier zunächst aus Italien eingeführt, und kein Geringerer als Enea Silvio de Piccolomini, der spätere Papst Pius II. ist es, der zu diesem Zwecke nach Deutschland gesandt wird. Dieser nimmt es auch mit seiner Aufgabe ernst und läßt nichts unversucht, um die Deutschen für die klassischen Studien zu begeistern, aber bald verzweifelt er an der wissenschaftlichen Reformation Deutschlands, seine Gegner, Scholastik und Trunksucht, vermag er nicht auszutreiben. Das Samenkorn aber, das er gestreut, geht nicht verloren — die Saat geht auf. Der Humanismus findet in Deutschland einen geeigneten Boden. Wenn auch die Männer, die ihn hier vertreten, aus anderen Kreisen stammen, als die sind, an die sich Silvio gewendet hatte, so sind sie doch den besten italienischen Humanisten ebenbürtig. Wir denken dabei an Erasmus von Rotterdam.

Für die Kulturentwicklung Europas kann der Humanismus, d. h. das Wiederaufleben der alten griechisch-römischen Literatur und Wissenschaft, nicht überschätzt werden. Ich glaube aber, daß diese wohlberechtigte Bewunderung zu unrichtigen Schlüssen und Veranstaltungen geführt hat. Statt die Resultate humanistischer Forschung für die Welt nutzbar zu machen und sie als Grundlage

für die weitere Bildung zu benutzen, hat man geglaubt, daß jeder zur Bildung Berufene den Weg der Humanisten einschlagen müsse, und daß die klassischen Sprachen das einzige Bildungselement für die Jugend seien. Welch ein verhängnisvoller Irrtum!

Gleichzeitig, sogar noch vor dem Humanismus, beginnt in Italien mit Cimabue und Giotto eine nationale Kunst zu entstehen, deren höchste Blüte im 15. und 16. Jahrhundert erreicht wird, gefördert und befruchtet durch die Meisterwerke griechischer Schöpfung, welche in jener Zeit durch die humanistischen Bestrebungen aus ihrer Vergessenheit und ihren Gräbern ans Tageslicht steigen.

Fast 200 Jahre mußten aber seit der Geburt des ersten Humanisten vergehen, ehe die Erforschung der Natur einen Schritt vorwärts tat, doch welch ein Schritt war das!

Wir dürfen damit eine neue Zeitrechnung beginnen — das Zeitalter der Naturwissenschaften!

Christof Columbus, aus Genua gebürtig, ist der Mann, den ich hier feiern muß als den großen Experimentator, als den Ersten, der die Methode anwandte, auf welcher der größte Fortschritt alles Wissens beruht. Wieviel ist schon über ihn geschrieben worden, welche Flut von Schriften hat das vor einem Jahrzehnt gefeierte 400jährige Jubiläum der Entdeckung Amerikas gezeitigt — und doch liegt nicht in der Entdeckung Westindiens und Amerikas sein Hauptverdienst. Daß er es wagte, mit ungenügenden Mitteln, in einer Zeit, die noch tief in den Vorurteilen und dem Aberglauben des Mittelalters steckte, nur gestützt auf die feste Überzeugung von der Richtigkeit der pythagoräischen Lehre von der Kugelgestalt der Erde, das im Sonnenaufgang liegende Land der Sehnsucht, der fabelhaften Reichtümer, der Spezereien, der Seide und der Edelsteine von Westen her zu erreichen, darin liegt die große

Tat, die ihn zum geistigen Vater der modernen Naturwissenschaften stempelt.

Wenn auch sein Experiment nicht vollständig glückte, wenn er auch das Ziel der Erdumseglung nicht ausführen konnte, so ist doch nach ihm die Kugelgestalt der Erde nicht mehr ernstlich in Frage gezogen worden, und etwa 30 Jahre nach Columbus' erster Seereise ist es wirklich Magalhaes oder eigentlich nach seinem Tode Sebastian del Cano gelungen, Ostindien von Westen her durch die Magalhaesstraße zu erreichen.

Wieder 20 Jahre später, 1543, erscheint das erste gedruckte Exemplar — denn die Buchdruckerkunst war schon ein Jahrhundert früher erfunden worden — des berühmten Werkes De Revolutionibus Orbium coelestium von Nikolaus Copernicus aus Thorn, der fast sein ganzes Leben der Erforschung der in diesem Buche enthaltenen Wahrheiten gewidmet hatte. In der Vorrede des Werkes, das er dem Papst Paul III. zueignet, führt er aus, daß er lange über die Bewegung der Erde nachgedacht habe, und obgleich es scheinen könne, daß eine solche Annahme absurd sei, so habe er doch geglaubt, nachdem er in Erfahrung gebracht, daß schon Andere vor ihm solche Hypothesen aufgestellt hätten, sich die Freiheit nehmen zu dürfen und zu versuchen, ob nicht bei Zugrundelegung dieser Hypothese die Bewegung der Himmelskörper eine bessere Erklärung finde.

„Als ich nun die Bewegung der Erde um die Sonne annahm, so fand ich schließlich, durch mühsame und andauernde Beobachtungen, daß die Bewegungen der anderen Planeten mit der Drehung der Erde vergleichbar sind, und daß das ganze so entstehende System in bezug auf Ordnung und Großartigkeit in einem so nahen Zusammenhang steht, daß kein Teil verändert werden kann, ohne das ganze Universum in Verwirrung zu bringen."

Die große Tat des Copernicus, die sich ruhmvoll an die des Columbus anschließt, besteht darin, daß er an die Stelle des geozentrischen Systems das heliozentrische einführt, daß er annimmt, die Erde und die übrigen Planeten bewegen sich um die Sonne, der Mond um die Erde. Dadurch erhält er für diese Planetenbewegungen eine Gleichartigkeit und Gleichmäßigkeit und für das ganze System eine großartige Einfachheit, im Gegensatz zu dem äußerst verwickelten ptolemäischen System mit seinen Exzentrizitäten und Epizykeln — und gerade diese Einfachheit ist es, welche Copernicus und seine geistigen Nachfolger dazu führt, den Sieg ihres Systems zu erringen.

Leicht wurde es ihnen freilich nicht, und lange genug hat es gedauert. Wer kann sagen, wie der Streit geendigt hätte, wären nicht Copernicus in Kepler und Newton zwei ihm mindestens ebenbürtige Geistesheroen erstanden, die seine Vorstellungen verbesserten, erweiterten, mathematisch formulierten und physikalisch begründeten.

Eine der interessantesten und merkwürdigsten Persönlichkeiten auf dem Gebiete der Naturwissenschaften ist Kepler. Der richtige Süddeutsche (Schwabe), voller Phantasie, aber auch voller Energie. Schon früh beschäftigt er sich mit Astronomie, und schon mit 25 Jahren, 1596, erscheint sein Mysterium Cosmographicum, das aber reine Spekulation ist und eine Summe von Irrtümern und falschen Behauptungen enthält. Erst viel später, nachdem er Tycho Brahe kennen gelernt hat und dessen Beobachtungen seinen Rechnungen zugrunde legt, findet er die drei nach ihm benannten Gesetze, die seinen Namen unsterblich und ihn zu einem der größten Astronomen aller Zeiten gemacht haben. Diese Gesetze lauten: Die Planeten bewegen sich in Ellipsen (nicht in Kreisen, wie Copernicus glaubte), in deren einem Brennpunkt die Sonne steht, die Leitstrahlen (d. h. die Verbindungslinien zwischen Planet und Sonne) beschreiben in gleichen Zeiten gleiche

Flächenräume, und die Quadrate der Umlaufszeiten verhalten sich wie die dritten Potenzen der Entfernungen von der Sonne.

Der größte Schritt aber geschah durch Isaac Newton, einen der hervorragendsten Männer aller Zeiten, den Begründer der mathematischen Physik. In seinen weltberühmten Philosophiae naturalis principia mathematica, die zwischen 1686 und 1687 erschienen, konnte er nachweisen, daß dasselbe Gesetz, welches den Fall der schweren Körper auf der Erde beherrscht, auch für die Drehung des Mondes um die Erde und für die Bewegungen der Planeten um die Sonne gilt. Er zeigt, daß, falls man zwischen den materiellen Teilchen anziehende Kräfte voraussetzt, die den Massen direkt und dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional sind, diese Kräfte nicht nur den Fall der schweren Körper auf die Erde, sondern auch die Bewegungen der Himmelskörper erklären. Freilich darf hier nicht vergessen werden, daß schon etwa 100 Jahre früher Galilëi die Grundlagen der Mechanik, die Gesetze der Bewegung, die Fall- und Pendelgesetze entdeckt hatte.

Das so entstandene System der Welt ist von einer Großartigkeit, die uns auch heute noch zur Bewunderung hinreißt und grell absticht von der Auffassung des Mittelalters. Auch hier zeigte es sich, daß die phantasiereichsten Spekulationen nur Kinderspielzeug hervorbringen gegenüber der genialen und großartigen Einfachheit der Natur selbst; freilich zeigte sich auch, daß zur Erkennung derselben jahrhundertelange, aufopferungsvollste Tätigkeit der größten Intelligenzen notwendig war.

Was ist nun aber die Stellung des Menschen in dieser neuen Welt? Er ist ein Bewohner eines der vielen Trabanten einer Sonne, wie es deren im Weltall eine unendliche Zahl gibt. Wer kann wissen, ob nicht jeder dieser Fixsterne seine Trabanten hat, und ob nicht diese Pla-

neten auch bevölkert sind mit Wesen ähnlicher Art wie wir?

Das mußte jetzt dem Menschen klar werden: er ist ein Nichts in dieser Unendlichkeit, die sein Geist kaum zu fassen vermag. Ein Traum war es, ein vermessener und gänzlich haltloser Traum, der dem Menschen seine nahen Beziehungen zum Schöpfer, der ihn als sein Ebenbild geformt haben sollte, vorspiegelte. Ganz richtig kennzeichnet Goethe den Standpunkt, wenn er den Erdgeist zu Faust sagen läßt:

„Du gleichst dem Geist, den Du begreifst, nicht mir."

Nicht vermögen wir uns eine Vorstellung zu machen von einem Wesen, das diese Welt geschaffen hat. Uns steht nur an, Bewunderung zu fühlen für diese Schöpfung, Dank zu zollen denjenigen, die uns zu deren Erkenntnis geführt haben, und uns bescheiden in die Rolle zu finden, die uns in dieser Unendlichkeit zugedacht ist.

Daß in der Bibel keine Offenbarung eines übernatürlichen Wesens vorliegt, geht mit Bestimmtheit hieraus hervor. Das Alte Testament ist das Werk phantasiereicher Menschen, und auch das Neue Testament kann nicht göttlichen Ursprungs sein. Doch liegt es mir fern, die poetischen Schönheiten und den hohen ethischen Wert der Bibel nur im geringsten anzutasten und ihre Bedeutung für die Erziehung zu unterschätzen.

Lange hat es aber gedauert, bis sich diese naturwissenschaftlichen Erkenntnisse Bahn gebrochen und bis ihre Konsequenzen die alten biblischen Vorstellungen, die Vorurteile und den Aberglauben des Mittelalters ausgerottet haben, denn bis heute ist der Prozeß noch nicht beendet. Das wird uns nur verständlich, wenn wir bedenken, daß unsere allgemeine Bildung eine rein humanistische ist, d. h. uns die Kenntnis der griechischen und römischen Sprache und Literatur eröffnet, aber die großen

Fortschritte der Naturwissenschaften und deren Bedeutung fast gänzlich ignoriert.

Die Kirche aber hat früh angefangen, sich mit diesen Dingen zu beschäftigen, sie hat wohl zuerst empfunden, welche große Umwälzungen durch die naturwissenschaftlichen Entdeckungen die Stellung des Menschen dem Schöpfer gegenüber erfahren muß, und sie hat die Gefahren erkannt, welche ihr dadurch erwachsen. Warum hätte sie sonst Giordano Bruno, einen der hervorragendsten Anhänger der Copernikanischen Lehre im 16. Jahrhundert, verbrannt, warum hätte sie Galileo Galiläi, einen der größten Naturforscher, den Stolz Italiens, den Entdecker der Bewegungsgesetze, des Thermometers, vielleicht auch des Barometers und vieler anderer wertvoller Instrumente, ins Gefängnis geworfen und zum Widerruf der Copernikanischen Lehre gezwungen?

Und nicht gegen die katholische Kirche allein richte ich meine Vorwürfe, die protestantische handelte in dieser Hinsicht nicht viel besser. So hat Calvin Gruet enthaupten und Servet, einen hervorragenden Arzt und Vorgänger Harveys in der Lehre vom Blutkreislauf, weil er die Trinität leugnete, verbrennen lassen. Von den deutschen Protestanten aber sagt Lange, der bekannte Verfasser der Geschichte des Materialismus: „Nirgends erschien der verknöcherte Dogmatismus bornierter als bei ihnen“, und er erwähnt dann die Mahnung, welche das Stuttgarter Konsistorium an Kepler gerichtet hat: „er möge seine fürwitzige Natur bezähmen und sich in allen Dingen nach Gottes Wort regulieren und dem Herrn Christus sein Testament und Kirch mit seinen unnötigen Subtilitäten, Skrupel und Glossen unverwirret lassen.“

Das war im Jahre 1612 — ist es aber heute viel anders geworden? Auch heute gilt leider noch das Goethe'sche Wort:

„Die Wenigen, die was davon erkannt,
Die töricht gnug ihr volles Herz nicht wahrten,
Dem Pöbel ihr Gefühl, ihr Schauen offenbarten,
Hat man von je gekreuzigt und verbrannt."

Die Naturwissenschaften haben inzwischen große Fortschritte gemacht: zu der Astronomie gesellten sich Physik und Chemie und schließlich die Biologie. Mir aber ist es in der kurzen Spanne Zeit, die ich noch zu Ihnen sprechen darf, nicht möglich, die Entwicklung dieser Wissenschaften in ähnlicher Weise zu verfolgen, wie dies bisher für die Astronomie geschah. Nur Einzelnes darf ich noch bringen, um dann zu zeigen, welchen Einfluß die neuere Naturwissenschaft auf die Weltanschauung gewonnen hat.

Ich kehre zu dem Gravitationsgesetz zurück, dessen Bedeutung mit dem früher Gesagten lange nicht erschöpft ist. Jetzt aber, nach zwei Jahrhunderten, ist seine Tragweite voll erkannt, und wir haben täglich Gelegenheit, uns von seiner unumstößlichen Sicherheit zu überzeugen. Jede Sonnen- und Mondfinsternis, jeden Venusdurchgang wissen wir Monate vorher bis auf die Minute, aber auch der Eintritt der Gezeiten, für jeden Seefahrer so überaus wichtig, ist genau zu berechnen. Und ist es nicht Adams und gleichzeitig Leverrier gelungen, aus den Störungen, welche die tatsächliche Bewegung des Uranus gegen die vorher berechnete Bahn zeigte, auf einen entfernteren, bis dahin unbekannten Planeten zu schließen und dessen Stellung genau zu berechnen, so daß Galle in Breslau ihn wirklich dort finden konnte? Und hat das Gesetz auch nur ein einziges Mal versagt, sind nicht alle seine Vorausberechnungen richtig befunden worden, und besteht nicht volle Übereinstimmung zwischen Tatsache und Theorie?

Das Gravitationsgesetz ist aber nicht das einzige Naturgesetz, dessen Herrschaft wir unbedingt anerkennen müssen. Die letzten Jahrhunderte haben noch zwei andere Gesetze von ebenso fundamentaler Bedeutung und eben-

solcher Unfehlbarkeit erkannt: das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie und das der Erhaltung der Energie.

Schon Demokrit hat das erste dieser beiden Gesetze geahnt und mit folgenden Worten ausgesprochen:

Aus nichts wird nichts — nichts, was ist, kann vernichtet werden. Alle Veränderung ist nur Verbindung und Trennung von Teilen.

Zum Gesetz im naturwissenschaftlichen Sinn ist es erst durch Lavoisiers Untersuchungen geworden. Alle Arbeiten dieses genialen Forschers stehen mit diesem Gesetz im Zusammenhang, und alle seine Schlüsse sind Deduktionen aus diesem Prinzip. Mit einem Schlage beseitigt er die bis dahin geltende Phlogistontheorie und setzt an ihre Stelle eine andere Theorie, die wir auch heute noch als richtig anerkennen. Diese Theorie — Sauerstofftheorie, wie man sie früher nannte, Verbrennungstheorie, wie wir heute sagen, soll uns hier nicht beschäftigen, nur von ihrer Grundlage, von dem Prinzip, von dem ausgehend, Lavoisier seine Ansichten bewies, soll die Rede sein. Dasselbe ist zur unumstößlichen Wahrheit geworden durch die zahllosen Untersuchungen, die immer und immer wieder seine Richtigkeit beweisen. Jede quantitative chemische Analyse, die seit 130 Jahren ausgeführt wurde, kann als Prüfstein dieses Gesetzes betrachtet werden, und die Zahl solcher Versuche ist geradezu unermeßlich. Und diese hunderttausendfache, ja millionenfache Prüfung hat das Gesetz immer bestanden, nie ist eine wirkliche Ausnahme gefunden worden. Glaubte man einer solchen auf der Spur zu sein, so hat sich dies stets als Irrtum herausgestellt. Deshalb darf man auch Lavoisier getrost neben Newton stellen — er ist der Begründer der wissenschaftlichen Chemie, wie Newton der Begründer der mathematischen Physik genannt worden ist, und eine Rückkehr unserer heutigen Anschauung in der Chemie zu der von

Stahl ist ebenso bestimmt ausgeschlossen, wie ein Verlassen der Copernikanisch-Newton'schen Lehre zugunsten der ptolemäischen Auffassung.

Viel neueren Datums ist das dritte Gesetz von der Erhaltung der Energie, mit dem die Namen Julius Robert Mayer, Joule und Helmholtz für immer verknüpft bleiben werden. Erst vor 60 Jahren ist dieses Prinzip als Grundlage aller Bewegungsverwandlungen erkannt worden, und doch glauben wir auch hier eine unumstößliche Wahrheit erkennen zu dürfen. Die ganze heutige Physik steht und fällt mit diesem Prinzip, und die weltbeherrschende Elektrotechnik konnte erst nach der Erkenntnis desselben entstehen.

Das Prinzip sagt aus, daß kein Perpetuum mobile möglich ist, daß jede Umwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme, Elektrizität oder Licht in ganz bestimmter Weise vor sich geht, so daß eine gewisse Arbeitsmenge einer bestimmten Quantität Wärme, Elektrizität oder Licht entspricht. Nennen wir solche Mengen verschiedener Energien, die bei vollständiger Umwandlung auseinander entstehen, gleich, so kann man den Satz auch dahin aussprechen, daß bei allen Bewegungsverwandlungen die Gesamtmenge der vorhandenen Energie unverändert bleibt.

Außer diesen drei Gesetzen gibt es noch viele andere, die, wenn auch nicht von so allgemeiner Bedeutung, doch immer eine große Zahl von Erscheinungen umfassen und für diese strengste Gültigkeit besitzen. Dahin gehören vor allen das Gesetz der multiplen Proportionen, welches die quantitativen Verhältnisse, in denen sich die Elemente miteinander vereinigen, regelt, das Verbindungsgesetz der Gase, das Gay-Lussac gefunden hat, das van der Waals'sche Gesetz, das einen großen Ausdehnungsbezirk besitzt und die Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei Gasen und auch bei Flüssigkeiten regelt, das Ohm'sche Gesetz, welches die Grundlage aller elektrischen Messungen

bildet, das Joule'sche Gesetz über die Wärmeentwicklung durch den elektrischen Strom, die Kirchhoff'schen Gesetze über die Stromverteilung, die Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse, das Carnot-Clausius'sche Gesetz über die Verwandlung von Wärme in Arbeit, das Reflexionsgesetz der Lichtstrahlen usw.

Ich meine doch, diese Gesetze, zu denen noch viele andere hinzugerechnet werden können, sollten genügen, um den gesetzmäßigen Verlauf aller Naturerscheinungen zu erweisen. Bedenkt man, daß nur ganz hervorragenden Geistern Verallgemeinerungen von dieser Universalität zu finden und zu formulieren möglich ist, daß erst seit vierhundert Jahren die Naturwissenschaft eine größere Bedeutung gewonnen hat, und daß erst seit Newton, d. h. seit 220 Jahren, diese Wissenschaften allgemeiner bekannt sind und gelehrt werden, so darf man wohl erwarten, daß uns die nächsten Jahrhunderte weitere Aufschlüsse über den gesetzmäßigen Verlauf des Geschehens bringen und jeden Widerspruch nach dieser Richtung entkräften werden.

Aber auch jetzt schon können wir sagen, daß der Wunderglaube in nichts zerfällt, daß niemals ein Wunder geschehen kann. Alles, was in der Natur geschieht, ist natürlich, und das Übernatürliche entspringt dem Gehirn von Phantasten und von Unwissenden.

Sehr schwierig gestaltet sich die Frage nach einem persönlichen Gott vom naturwissenschaftlichen Standpunkt aus.

Da wir nicht wissen, woher die weltbeherrschenden Gesetze kommen, und da diese für die Entstehung der Welt keine Erklärung geben, so sind wir durchaus berechtigt, uns einen Weltenschöpfer als allmächtigen Gott vorzustellen, wenn derselbe auch nach Erschaffung der Welt nicht mehr über den Gesetzen stehen kann, da sonst seine Allmacht in Erscheinung treten müßte.

Wir müssen ihn jetzt als eine Verkörperung dieser Gesetze denken.

Eine nach allen Seiten hin befriedigende Lösung zu finden, erscheint kaum möglich. Jedenfalls gehe ich nicht so weit wie David Friedrich Strauß, der, Theolog und Philosoph, Gott als Phantasiegebilde bezeichnet. In seinem „alten und neuen Glauben“ sagt er folgendes: „Die Idee des Universum kann und wird sich uns mit allem demjenigen erfüllen und bereichern, was wir in der natürlichen wie in der sittlichen Welt als Kraft und Leben, als Ordnung und Gesetz erkennen werden; über sie hinauszukommen aber wird uns niemals möglich sein, und wenn wir es dennoch versuchen und uns einen Urheber des Universum als absolute Persönlichkeit vorstellen, so sind wir durch alles Bisherige zum voraus belehrt, daß wir uns lediglich mit einem Phantasiegebilde zu schaffen machen.“ Freilich bleibt jedem in solchen Dingen noch ein großer Spielraum der Auffassung, so daß Erziehung, Studiengang, Geschlecht, Gewissen, Nationalität, Gesellschaftsklasse und vieles andere sehr wesentlich in Betracht kommen können und der individuellen Neigung eine große Freiheit bleiben sollte. Umsomehr muß es befremden, daß gerade diese, für den einzelnen Menschen wichtigsten Fragen nach ganz bestimmten Normen und vorgezeichneten Schemata behandelt werden und jeder in seiner Jugend geradezu gezwungen wird, sich für ein solches Schema zu entscheiden und dies sein Leben lang beizubehalten.

Gerade hier gibt es noch viel zu reformieren. Der Anfang dazu kann aber erst gemacht werden, wenn die allgemeine Bildung nicht wie jetzt eine formale ist und Sprachkenntnisse (namentlich toter Sprachen) bedeutet: Die allgemeine Bildung muß auf die Kenntnis der Natur und ihrer Gesetze aufgebaut werden.

Dazu gehört aber nicht nur das Eindringen in die

unbelebte Natur, mit der allein wir uns bisher beschäftigt haben, auch das Studium der organisierten Materie, die Biologie, Physiologie und Psychologie haben hervorragende Resultate gezeitigt, deren Bedeutung für die Auffassung der Welt nicht unterschätzt werden darf.

Hier, wo nur das Wichtigste und dies nur andeutungsweise behandelt werden kann, will ich sofort einen Gedanken in den Vordergrund rücken, der befruchtend und reformierend auf das ganze Gebiet der Biologie gewirkt hat: ich meine Darwin's Theorie von der Entstehung der Arten und der Abstammung des Menschen. Wenn auch zweifellos einige der hierher gehörigen Gedanken schon früher von anderen, besonders von Lamarck und Goethe ausgesprochen worden waren, so ist doch erst durch Darwin eine wissenschaftliche Theorie entstanden, deren Bedeutung allgemein bekannt und anerkannt wurde.

Während die Erkenntnis der physikalischen und chemischen Gesetze die Stellung des Menschen zum Universum beleuchteten und festlegten, ergibt sich aus der Darwin'schen Theorie die Bedeutung des Menschen auf der Erde. Und auch hier zeigt sich wieder, welch übertriebene Vorstellung von der Stellung des Menschen die früheren Jahrhunderte besaßen. Der Mensch erschien als der Schöpfung Endzweck, alle anderen Lebewesen waren nur da, um seine Bedürfnisse, ja seine Genußsucht zu befriedigen. Die teleologische Weltanschauung, die noch im vorigen Jahrhundert viele Anhänger hatte, glaubte die Existenz sehr vieler Tiere und Pflanzen durch den Nutzen, den der Mensch aus ihnen zieht, erklären zu sollen. Wie anders ist das jetzt geworden! Wir wissen, daß ein genetischer Zusammenhang besteht zwischen dem Menschen und gewissen hochstehenden Tierklassen, und glauben die Abstammung des Menschen und mancher Tiere aus einem gemeinschaftlichen Stamm herleiten zu dürfen. Wenn auch der Mensch vor allen Tieren die Sprache voraus hat, wenn

auch seine Intelligenz und seine Seele auf einer viel höheren Stufe stehen, so kann doch nicht geleugnet werden, daß auch die Tiere Verständigungsmittel besitzen, und daß viele ihrer Handlungen auf seelische Vorgänge schließen lassen. Sehr charakteristisch ist folgende kleine Geschichte, die der berühmte Psychologe Wundt in Leipzig erlebt und erzählt hat: „Als Knabe hatte ich mir eine einem Taubenschlag ähnliche Fliegenfalle eingerichtet. Die Fliegen wurden durch gestreuten Zucker angelockt und, wenn sie in die Falle gegangen waren, gefangen. Hinter der Falle war aber ein zweites Gehäuse angebracht, das beliebig durch einen Schieber gegen die Fliegenfalle geschlossen oder geöffnet werden konnte. In diesen Raum hatte ich eine große Kreuzspinne gesetzt. Falle und Gehäuse waren aber mit Glasfenstern versehen, so daß ich alles, was innen vor sich ging, bequem beobachten konnte. Zunächst gab es nun nichts sonderlich Merkwürdiges. Waren einige Fliegen gefangen, und wurde dann der Schieber gehoben, so stürzte sich natürlich die Kreuzspinne auf ihre Opfer und vertilgte sie. So ging die Sache einige Zeit fort. Eines Tages aber machte ich eine merkwürdige Entdeckung. Als der Schieber zufällig während meiner Abwesenheit offen gewesen war und ich ihn wieder schließen wollte, bemerkte ich, daß sich dem ein ungewöhnliches Hindernis entgegenstellte. Bei näherem Zusehen fand sich, daß die Spinne unmittelbar unter dem emporgezogenen Schieber eine große Zahl dicker Fäden ihres Gewebes gezogen hatte, die gleich festgespannten Stricken das Schließen des Schiebers hinderten.“

Wundt deutet die Handlung der Spinne als durch Ideenassoziation hervorgerufen und leugnet jede komplizierte Überlegung. Jedenfalls waren aber hier Empfindungen und Vorstellungen tätig, also seelische Vorgänge. Und wie viele Züge von Anhänglichkeit und Treue, von Verständnis und Einsicht kennen wir bei höheren Tieren,

namentlich bei Haustieren und besonders beim Hunde, so daß wir an dem Seelenleben der Tiere nicht zweifeln können!

Dies ist aber von Wichtigkeit, wenn wir uns jetzt einer der intrikatesten Fragen der Weltanschauung, der Unsterblichkeitslehre, zuwenden. Keine Frage schneidet so tief in unser ganzes Denken und Empfinden ein wie gerade diese, und es wird mir als Nichtpsychologen nicht leicht, hier vor solch einem urteilsfähigen Publikum darüber zu sprechen. Aber mein Thema verlangt, daß ich auch diese Frage berühre.

Ich meine nun, daß, wenn man die Unsterblichkeit für die menschliche Seele fordert, es sehr schwer fällt, sie den Tieren vollständig abzusprechen. Wohin aber sollte es führen, wenn man auch den Tieren Unsterblichkeit zuerkennen wollte? Dies erscheint mir nicht angängig, und das ist einer der vielen Gründe, die es mir leider unmöglich machen, jenen schönen und trostreichen Gedanken als der Wirklichkeit entsprechend anzunehmen. Ich sage ausdrücklich, einer der vielen Gründe, und möchte hinzusetzen, keiner der schwerwiegendsten.

Gibt es denn ein Substrat der Seele? Wir kennen keins. Was also soll unsterblich sein? Könnten wir uns nur irgend eine Vorstellung von der Art dieses Fortlebens machen! Ich glaube aber nicht, daß eine solche mit wissenschaftlichen Prinzipien im Einklang stehende Möglichkeit bekannt ist. Und weiter! Welche menschliche Seele ist unsterblich? Denken Sie an hervorragende Männer der Wissenschaft und Kunst, an große Staatsmänner, an Religionsstifter, deren Seele zweifellos zur Zeit ihrer höchsten Blüte die Unsterblichkeit verdiente. Nun aber werden diese Männer alt, grämlich, verdrießlich, verbittert oder gar kindisch, ehe sie sterben. Welcher Seele soll nun die Unsterblichkeit zukommen, der Seele des eben Verstorbenen, die es gar nicht verdient, oder

einer Seele, die nicht mehr existiert? Derartige Schwierigkeiten ließen sich noch viele vorbringen, ich werde mich aber begnügen, eine einzige hervorzuheben. Sie wissen wahrscheinlich, daß bei vollständiger Exstirpation der Schilddrüse die betr. Patienten meist blödsinnig werden, d. h. ihre Seele so gut wie vollständig verlieren. Wie soll man sich da zu der Unsterblichkeitsfrage verhalten?

Ich glaube, daß hier mehr als bei irgend einer anderen Frage der Wunsch der Vater des Gedankens ist, denn es gibt keine einzige wissenschaftlich verbürgte Tatsache, auf die wir uns bei dem Unsterblichkeitsglauben berufen können. Sie werden mir entgegenhalten, daß die felsenfeste Überzeugung von der Richtigkeit der Lehre, die im Bewußtsein der meisten Menschen lebt, die Garantie für ihre Wahrheit bietet. Ich aber wage dies zu bestreiten. Wer nicht blindlings glaubt, wer über diesen Glauben denkt, wird ihn leicht verlieren. Als Zeuge für meine Anschauung zitiere ich den schon oben genannten Wundt, der die persönliche Unsterblichkeit als mit den Tatsachen psychologischer Forschung unvereinbar und als ein unerträgliches Verhängnis betrachtet. Ich behaupte nicht, daß jeder denkende Psychologe auf diesem Standpunkt steht, ich weiß sogar, daß dies nicht der Fall ist, allein ich kann hier nur meinen Standpunkt vertreten und meiner Überzeugung Ausdruck verleihen.

So führt denn, werden Sie mir einwenden, die naturwissenschaftliche Forschung und ihre konsequente Verfolgung zu einer Negation aller religiösen Vorstellungen und damit für Viele zu einem Verlust aller Ideale. Der Himmel wird entvölkert, die Phantasie vernichtet, und was tauschen wir dafür ein? Eisenbahnen, Telegraphen, elektrisches Licht, künstliche Farben usw. Ich höre schon den Ruf: „Ihr Naturforscher zerstört das Glück, den festen Glauben an unsere Unsterblichkeit, und was gebt ihr uns dafür? Fabriken und das soziale Elend.“

Dieser Vorwurf ist unwahr und ungerecht, und ich bitte noch um einige Minuten Geduld, um ihn zu widerlegen. Es ist dies um so nötiger als die Meisten, die vor mir einen ähnlichen Standpunkt vertraten, gerade hier scheiterten.

Ich behaupte, daß fast alle humanen Bestrebungen der letzten zwei Jahrhunderte hauptsächlich durch die Anschauungen, welche auf Grund naturwissenschaftlicher Entdeckungen sich bildeten, hervorgetreten sind. Beweisen kann ich dies freilich nicht, aber gerade die Erkenntnis, daß für das Elend in dieser Welt in dem Jenseits kein Ersatz gefunden werden kann, mußte dazu führen, das Diesseits besser zu gestalten.

Der Begriff der menschlichen Freiheit, der mit den humanen Bestrebungen im engsten Zusammenhang steht, ist in neuerer Zeit wohl zuerst auf englischem Boden wieder erwachsen. In die Verfassung aufgenommen wurde er dort durch die Habeas Corpus-Akte, welche das Parlament von 1679 genehmigte. Damals war Earl of Shaftesbury Lordkanzler (Präsident des Geheimrats), und ihm hauptsächlich ist diese Bill und ihr Zustandekommen zu danken. Shaftesbury aber war ein Freund des berühmten Philosophen Locke, der jahrelang als ärztlicher Berater und später als Erzieher des Sohnes in seinem Hause wohnte, und der seine Ideen über den Freiheitsbegriff sehr eingehend in der Schrift „On civil governement“ dargelegt hat. Locke war seinem Studiengang nach Mediziner, konnte aber diesen Beruf seiner schwachen Gesundheit wegen nicht ausüben. Er darf als einer der Gründer der empirischen Philosophie betrachtet werden und erkennt nur das Wissen an, welches durch Erfahrung und Induktion gewonnen wird, steht also ganz auf dem Boden der Naturwissenschaften.

Von England wird der Freiheitsbegriff nach Amerika verpflanzt, und er tritt uns dort in dem berühmten Mani-

fest entgegen, das der Kongreß von 1774 in Philadelphia erlassen hat. Hier ist der persönliche Freiheitsbegriff der Habeas Corpus-Akte zu dem politischen Unabhängigkeitsbegriff ausgedehnt.

Am folgereichsten war aber vielleicht die Erklärung der Menschenrechte, welche auf Lafayette's Antrag die französischen Reichsstände am 11. Juli 1789 annahmen. Der Einfluß Amerikas ist durch den Antragsteller hinreichend gekennzeichnet, doch war den Franzosen der Freiheitsbegriff schon geläufig durch die Aufklärungsphilosophen wie Voltaire, die Enzyklopädisten und andererseits noch durch Rousseau, dessen contract social einen großen Einfluß geübt hatte. In der Erklärung der Menschenrechte wird weit über die Habeas Corpus-Akte hinausgegangen, da jetzt nicht nur die persönliche Freiheit des Einzelnen und sein Eigentum garantiert, sondern auch die Souveränität in das Volk gelegt wird und von diesem erst übertragen werden kann.

Viele der blutigen Kämpfe und Greuel der französischen Revolution stehen mit der Durchführung dieses Prinzips in direktem Zusammenhang, und umsonst ist das viele Blut in jener Zeit nicht geflossen. Der Feudalstaat fällt, und ein Geist der Brüderlichkeit unter den Nationen entsteht, den man vorher nicht kannte. Und welche praktischen Konsequenzen von unendlicher Tragweite hat die Aufstellung jenes Prinzips der Freiheit und Gleichheit gefunden! Ich nenne nur eins, welches allein genügen wird: die Aufhebung der Sklaverei und Leibeigenschaft. Was das Christentum allein nicht hat erreichen können, das ist mit Hilfe der Aufklärung, welche wir besonders den Naturwissenschaften verdanken, möglich geworden. Das ist ein großartiges Resultat, dem kaum eine andere Tat des Menschengeschlechts an die Seite gestellt werden kann, denn hierdurch sind Millionen von Menschen einem menschenwürdigen Dasein zurückgegeben worden. Aber

damit nicht genug: alle Bestrebungen, das soziale Elend zu verringern, die ganze soziale Gesetzgebung entspringen denselben Quellen. Und sehen wir nicht alle Kulturstaaten, Deutschland voran, mit derartigen Aufgaben beschäftigt, sich gegenseitig in der Erreichung dieser hohen Ziele überbietend? Und wenn auch von Zeit zu Zeit der Fortschritt auf diesem Wege durch anarchistische Taten und sozialdemokratische Übertreibungen zurückgehalten wird, so können wir doch aus den gewonnenen Resultaten mit Sicherheit die Zuversicht entnehmen, daß man, auf dem begangenen Wege fortschreitend, dem Ziele immer näher kommen wird. Und ist es nicht des Lebens wert, durch seine eigene Arbeit an der Erreichung dieses Ziels mitgewirkt zu haben? Ich glaube doch.

Noch wichtiger aber ist, daß die naturwissenschaftliche Auffassung der Welt zu einem Geiste der Toleranz, der Brüderlichkeit und der Friedensliebe führt, und daß wir es als eine ernste Pflicht betrachten müssen, den Armen und Elenden in dieser Welt beizustehen, ihr Schicksal zu erleichtern und sie nicht auf ein ungewisses Jenseits zu vertrösten.

Werktätige Menschenliebe sei deshalb unser Wahlspruch!

Epilog

zur Kasseler Rede.

Die Wenigen, die was davon erkannt,
Die töricht g'nug ihr volles Herz nicht wahrten,
Dem Pöbel ihr Gefühl, ihr Schauen offenbarten,
Hat man von je gekreuzigt und verbrannt.

Diese Goethe'schen Verse, von denen ich schon in meiner Rede sagte, daß sie leider auch heute noch Geltung hätten, haben auch auf mich Anwendung gefunden. Wurde ich auch nicht „gekreuzigt und verbrannt", so haben doch meine Gegner das ihre getan, mir meine Stellung zu verderben und die Freude am Dasein zu vergiften. Kein Vorwurf wurde mir erspart, jedes Wort bekrittelt, und die meisten Gegenschriften gipfelten in dem bekannten Satz:

Das Richtige ist nicht neu,
Und das Neue nicht richtig.

Gewiß habe ich auch begeisterte Anhänger gefunden, diese aber sprachen sich zumeist in Briefen aus; in der Öffentlichkeit zeigten sich fast nur die Gegner.

Besonders verübelt wurde mir, daß meine Rede „stürmischen Beifall" gefunden habe, und daraus auch für die Zuhörer die stärksten Worte des Tadels geschmiedet.

Daß solche „seichte, oberflächliche und kritiklose Behauptungen", wie ich sie vorgebracht hätte, vor einem solchen Areopag Gehör und Beifall gefunden, sei ein schlechtes Zeichen der Zeit und werfe auf die Bildung der Hörer ein grelles, erschreckendes Schlaglicht.

Daß ich, der nicht als Christ geboren, es gewagt hatte, das Christentum anzugreifen, sei eine unerlaubte Taktlosigkeit, daß ich, der doch nur ein Chemiker sei,[1]) mir die Berechtigung anmaße, über allgemeine wissenschaftliche, ja über geschichtliche, religiöse und philosophische Fragen zu reden, bezeuge meine Unwissenschaftlichkeit, und ich gehörte zu den Menschen, die, sobald sie anderes als ihr Spezialfach behandelten, nur Oberflächliches zutage förderten.

Dies und noch viel mehr habe ich zu hören bekommen, namentlich hier in Breslau wurde alles versucht, um mich in jeder Weise zu diskreditieren und es mir unmöglich zu machen, die im kommenden Jahre (1904) hier geplante Naturforscherversammlung als Geschäftsführer vorzubereiten und zu leiten. Daß ich dem widerstand, dem Drängen meiner Freunde willfahrte, auf dem Posten ausharrte, entsprechend der Meinung des damaligen Vorstandes der Versammlung, welcher eine besondere Sitzung dafür hier anberaumt hatte und bei welcher namentlich auch Diejenigen zu Worte kamen, die mich als Geschäftsführer gewählt hatten, war ein schweres Opfer, das ich der guten Sache brachte.

Ich habe damals, trotz der ungezählten und maßlosen Angriffe, denen ich ausgesetzt war, geschwiegen. Was ich auch erwidert hätte, es wäre nur der Vorwand neuer gehässiger Artikel und Broschüren geworden. Jetzt aber, nachdem fast fünf Jahre seit jener Rede verstrichen sind, ist vielleicht die Zeit gekommen, wo ein ruhiges Wort auch ruhig hingenommen wird und dazu beitragen kann, einige der Vorwürfe, die mir entgegengeschleudert wurden, zu entkräften.

---

[1]) Von Einigen wurde sogar bestritten, daß ich als Chemiker Leistungen aufzuweisen hätte.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, jede einzelne der vielen selbständigen gegen mich gerichteten Kritiken (ich kenne deren mehr als 20) oder gar der zahllosen Zeitungsartikel zu besprechen, die darin enthaltenen Angriffe auf ihren Wert resp. ihren Unwert zu untersuchen und ihre Widerlegung anzustreben — dazu reicht meine Zeit nicht aus, und ich müßte dicke Bücher schreiben, die kein Mensch lesen würde. Denn wenn auch viel Oberflächliches, Mißverstandenes, leicht zu Widerlegendes in jenen Schriften vorkommt, so sind doch auch unter meinen Gegnern sehr ernsthafte, gewissenhafte Gelehrte vorhanden, die, frei von jeder persönlichen Gereiztheit, nur die Sache im Auge hatten und ihre Überzeugung in wissenschaftlicher Weise zur Geltung bringen wollten [1]).

Was ich hier beabsichtige, ist eine Klarlegung meines Standpunktes, von dem aus ich die Rede gehalten habe, mit besonderer Betonung der Punkte, die hauptsächlich zur Zielscheibe der Angriffe geworden sind.

Da möchte ich denn zunächst hervorheben, daß ich mit keinem Wort das Christentum angegriffen habe. Es ist überhaupt nur zweimal von dem Christentum die Rede, und ich behaupte, daß diesem allein weder unsere ganze Kulturentwickelung noch die Abschaffung der Sklaverei in der modernen Zeit zu danken sei. Die Rede wollte doch den Einfluß der Naturwissenschaft auf die Weltanschauung nachweisen, ich habe deshalb absichtlich die anderen großen Kulturfaktoren, also auch die Religion, möglichst im Hintergrund gelassen, wenn ich auch, gerade an den bezeichneten Stellen, deutlich durchblicken ließ, daß ich mir des Einflusses der Religion, und speziell der christlichen, auf die Weltanschauung, auf den Kulturfortschritt und die Abschaffung der Sklaverei sehr wohl bewußt bin. Auch die Nichterwähnung Luther's,

[1]) Vergl. besonders Schell, „Der Gottesglaube".

die mir sehr energisch, namentlich von evangelischen Theologen zum Vorwurf gemacht wurde, hängt damit zusammen. Ich habe eben Luther mit zu den Humanisten gezählt, und das konnte ich auch, wenn ich von seiner Bedeutung als Religions-Stifter und -Reformator Abstand nehmen wollte.

Diese Auseinandersetzungen werden vielleicht bei meinen Gegnern lebhaften Protest hervorrufen, indem diese betonen, daß ich durch meine Angriffe auf die leitenden Dogmen des Christentums dieses doch, wenigstens indirekt angegriffen hätte. Dem muß ich aber widersprechen. Die Dogmen des Christentums sind nicht identisch mit dem Wesen dieser Religion. Es gibt manche Theologen, die viele, sogar die meisten Dogmen nicht anerkennen, solches sogar von der Kanzel herunter predigen und die deshalb doch nicht aufhören Christen zu sein. Das Wesen der Religion finde ich in ihrem ethischen Wert, und den schätze ich sehr hoch und habe ihn niemals bestritten.

Was aber meine Angriffe auf die sog. christlichen Dogmen betrifft, so sind diese z. T. gar nicht spezifisch christliche Dogmen, sondern von dem Christentum nur übernommene Glaubenslehren, die viel älter sind als das Christentum.

So habe ich zunächst die Heiligkeit der Bibel bestritten und sie als Menschenwerk bezeichnet. Das wird von meinen Gegnern als eine leere Behauptung hingestellt, für die auch nicht der Versuch eines Beweises in der Rede zu finden sei. Das ist insofern richtig, als ich weder einen historischen, noch einen theologischen Beweis für die Richtigkeit zu geben versuchte, was auch dem Thema der Rede direkt widersprochen hätte.[1]) Was ich wollte und, wie ich meine, auch erreicht habe, war die große Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme darzulegen, die

[1]) Ein solcher Beweis ist von freisinnigen Theologen vielfach gegeben worden, vergl. z. B. Strauß: Das Leben Jesu.

durch nichts als durch Tradition gestützt wird. Solange die Erde im Mittelpunkt der Welt gedacht wurde, und der Mensch das vollkommenste Geschöpf war, solange die Sonne und Sterne gewissermaßen nur zur Tag- und Nachtbeleuchtung erschaffen waren, war es denkbar, daß der Weltenschöpfer sich seiner Kreatur so annahm, daß er ihr selbst die Vorschriften gab, nach denen sie ihr Leben einrichten sollte, daß er ihr selbst erzählte, wie er es angestellt habe, als er die Welt und den Menschen schuf. Daß aber eine solche Auffassung keine Berechtigung mehr hat, wenn die Erde nur eine von den hunderttausenden von Trabanten ist, die eine Sonne umkreisen und welche vielleicht ähnlich wie die Erde bevölkert sein können, scheint mir klar, denn dann „wird der Mensch ein Nichts in dieser Unendlichkeit, seine Beziehungen zum Weltenschöpfer werden zu einem haltlosen Traume", und es ist eine Vermessenheit zu glauben, daß Dieser uns von seinen Werken Rechenschaft gibt oder unser Tun durch Gesetze regeln wolle.

Diese innere Unwahrscheinlichkeit der Offenbarung wollte ich klar machen — dafür aber scheinen meine Widersacher keinen Sinn zu haben.

Ich habe weiter die Unmöglichkeit der Wunder nachzuweisen versucht, und zwar habe ich diesen Beweis auf das gesetzmäßige Walten in der Natur begründet. Diejenigen, welche ihr ganzes Leben der Erforschung des Naturgeschehens widmen, haben täglich ja stündlich Gelegenheit, sich von der Gesetzmäßigkeit der Erscheinungen zu überzeugen, und nur das vollständige Durchdrungensein von dieser Gesetzmäßigkeit, die zweifellose Anerkennung des Satzes „Gleiche Ursachen, gleiche Wirkungen" gibt ihrem ganzen Tun einen vernünftigen Sinn. Wochen-, monate-, ja jahrelange Arbeit scheuen sie nicht, um eine Tatsache festzustellen und die Ursachen zu ergründen, unter denen sich die Erscheinung vollzieht. Töricht müßte

man einen Menschen nennen, der in dieser Weise arbeitet und doch dem Wunderglauben huldigt, der alle seine geistigen und körperlichen Kräfte einem Zwecke widmet, der von gar keiner Bedeutung ist, denn durch ein Wunder könnten alle die großen und kleinen Gesetzmäßigkeiten, die jahrhundertelange Arbeit genialer Menschen zusammengetragen haben, über den Haufen geworfen werden.

Unter Wunder verstehe ich dabei eine Erscheinung, welche bestimmt nachgewiesenen Naturgesetzen zuwiderläuft und sie aufhebt, und ich weiß mich dabei mit den meisten Schriftstellern und Gelehrten im Einklang.[1]) Einer meiner Gegner — ich will ihn absichtlich nicht nennen — meint, das Wunder hebe nur die Wirkung des Naturgesetzes auf, nicht dieses selbst. Mit solchen Gegnern läßt sich allerdings nicht streiten: wenn Jemand naturwissenschaftlich so ungebildet ist, daß er glaubt, das Naturgesetz existiere unabhängig von seiner Wirkung, so sollte er wahrlich bei einem Thema, wie ich es in meiner Rede behandelt habe — schweigen!

Ich kann mich resümierend nur sagen — der Wunderglaube läßt sich vom Standpunkt einer ernsten und konsequenten Naturforschung nicht rechtfertigen, und ich habe daher kein Verständnis für einen Mann wie Lossen, der sich einen Naturforscher nennt und doch alle Dogmen des Katholizismus als nachgewiesene Wahrheiten ansieht.[2])

---

[1]) Vergl. z. B. Virchow: Über das Wunder, Rede, gehalten auf der Naturforscherversammlung in Breslau 1874; ferner Strauß, das Leben Jesu usw. Fichte schreibt in seinem Werk: Die Seelenfortdauer und die Weltstellung des Menschen: „Wir glauben nicht an Wunder im alten Sinne, an ein tumultuarisches, die stetige Weltentwickelung durchbrechendes Eingreifen sogenannter „übernatürlicher" Mächte, weil wir, soweit wir erkennen, solche Wirkungen nirgends anzutreffen vermögen. Aber wir durchforschen und erkennen damit die wahrhaften Wunder der Welt, die erstaunenswerte anbetungswürdige Weisheit der Weltgesetze".

[2]) Vergl. W. Lossen: Offener Brief an Professor Ladenburg.

Diesen Standpunkt darzulegen, war überhaupt der Zweck meiner Rede. Sollte sich dadurch Jemand verletzt fühlen, so kann ich das bedauern, aber ändern kann ich meine Auffassung nicht.

Mit diesen Auseinandersetzungen steht in innigem Zusammenhange meine Ansicht über den Unsterblichkeitsglauben. Auch ich habe diesem einst gehuldigt. Wer wird auch einem Glauben entsagen, der so viel Hoffnungsvolles und Trostreiches in sich birgt, und namentlich dem Unglücklichen eine verheisungsvolle Zukunft in Aussicht stellt, solange er noch die Verwirklichung dieses Glaubens für erreichbar hält?

Auf welche Gründe aber stützt sich dieser Glaube? Gibt es für Naturforscher einen Himmel, wo diese Seelen Unterkunft finden, gibt es überhaupt eine Vorstellung, wie diese Seelen weiterleben oder existieren können? Haben sich nicht alle Überlieferungen von der Wiederkehr Verstorbener oder der Einwirkung solcher auf noch Lebende als Märchen erwiesen? Habe ich doch in meinem langen Leben, das zum Teil auch dem Nachdenken und Studium solcher Fragen gewidmet war, nur eine Tatsache kennen gelernt, welche auf eine Unsterblichkeit hinweist, und diese Tatsache läßt sich jetzt naturwissenschaftlich ganz anders deuten.

Ich meine, die dem Kinde angeborenen Kenntnisse und Instinkte. Schon Sokrates kannte diese Dinge, und hat sie zugunsten einer Seelenwanderung, die doch auch eine Art Unsterblichkeit ist, verwertet. Jetzt kann man mit Hering annehmen, und ich glaube die Physiologen sind durchweg und viele Psychologen außerdem dieser Ansicht, daß diese sogenannten angeborenen Instinkte eine Art Gedächtnis sind, das sich vererbt, wofür Hering eine Reihe treffender Gründe anführt.

Von anderen namhaften Gelehrten, welche die Unsterblichkeit verteidigten, sei hier auf Fechner und Fichte

hingewiesen, deren Beweise ich aber durchaus nicht anerkennen kann und die mir jeder logischen Notwendigkeit zu entbehren scheinen.[1])

Daß ich mich dem Gottesglauben gegenüber einigermaßen skeptisch geäußert habe, hat man mir sehr verdacht und mich sofort als Atheisten verfolgt. Und doch habe ich den Glauben an einen allmächtigen Gott, der die Welt geschaffen hat, vom naturwissenschaftlichen Standpunkt als berechtigt anerkannt (S. 242), nur könne er jetzt nicht mehr über den Naturgesetzen stehen, er müsse als eine Verkörperung dieser Gesetze betrachtet werden.

Meine Zweifel richteten sich also namentlich gegen den Glauben an einen persönlichen Gott, und ich habe schon damals darauf hingewiesen, daß ich nicht soweit gehe wie David Fr. Strauß. Mein Standpunkt ist etwa der von Fichte, der übrigens auch mit Unrecht des Atheismus angeklagt wurde. Um sich zu verteidigen, führt er das folgende aus, dem gewiß schwer zu widersprechen ist:

„Ihr legt Gott Persönlichkeit und Bewußtsein bei. Was aber nennt Ihr Persönlichkeit und Bewußtsein? Doch

---

[1]) Übrigens sagt Fichte selbst: Allgemeine Vernunftbeweise für Unsterblichkeit gibt es nicht und kann es nicht geben. — Die Bedingung aller Existenz ist an die Form zeitlichen und räumlichen Daseins geknüpft. — Andererseits führt Fechner aus: „Denn freilich der Naturforscher wird wenig Bindendes in den Betrachtungen dieser Schrift finden. . . .“ Ebbinghans, einer der bekanntesten Psychologen der Gegenwart, schreibt in einer im Jahre 1907 erschienenen Monographie über die Seele: Seele und Nervensystem sind nicht zwei getrennte und nur äußerlich in Wechselwirkung stehende Partien, sie sind nur eine Partie, sind ein und dasselbe Reale, nur dieses eine Mal so, wie es unmittelbar von sich selber weiß und für sich ist, das andere Mal so, wie es sich anderen Realen darstellt.“ Kann da noch von Unsterblichkeit der Seele die Rede sein?

wohl dasjenige, was Ihr in Euch selbst gefunden, an Euch selbst kennen gelernt und mit diesem Namen bezeichnet habt? Daß Ihr aber dieses ohne Beschränkung und Endlichkeit nicht denkt, noch denken könnt, kann Euch die geringste Aufmerksamkeit auf die Konstruktion dieses Begriffes lehren. Ihr macht sonach dieses Wesen durch die Beilegung jenes Prädikats zu einem endlichen, zu einem Wesen Euresgleichen, und Ihr habt nicht, wie Ihr wolltet, Gott gedacht, sondern nur Euch selbst im Denken vervielfältigt."

Oder soll ich mich gar auf Schleiermacher berufen, der doch wohl von den meisten evangelischen Theologen auch heute noch als Autorität anerkannt wird. In seiner nachgelassenen Dialektik schreibt er: Gott und die Welt sind einerseits nicht identisch.... Jedoch ist keine dieser beiden Ideen ohne die andere zu denken. Sobald man insbesondere Gott vor der Welt oder ohne die Welt denken will, wird man sofort inne, daß man nur noch ein leeres Phantasiebild vor sich hat. Wir sind nicht befugt, ein anderes Verhältnis zwischen Gott und Welt zu setzen, als das des Zusammenseins beider. Sie sind nicht dasselbe, aber es sind nur zwei Werte für dieselbe Sache.

Ich komme zum Schluß. Aus diesen Darlegungen geht wie ich glaube hervor, daß der Standpunkt den ich in meiner Rede einnahm, berechtigt war und daß ich nicht zu weit ging, und nichts sagte, was sich nicht durch Gründe belegen läßt. Dogmen lassen sich naturwissenschaftlich nicht verteidigen. Sie entstammen dem Gemüt und nicht dem Verstand.

Wenn ich sie von meinem Standpunkte aus angriff, kann sich Niemand verletzt fühlen, auch bleibt es Jedem unbenommen, sie als transzendentale Vorstellungen zu betrachten und daran festzuhalten.

Ich aber kann sagen, daß ich dem Programm treu

blieb, das ich der Kasseler Synode gegenüber aufgestellt habe:

Die Rede war rein wissenschaftlich und hat in keiner Weise die Grenzen überschritten, die durch logische Deduktion aus wissenschaftlichen Ergebnissen festgelegt sind.

Kekulé und seine Bedeutung für die Chemie.

Vortrag,
gehalten am 4. März 1897 in der schlesischen Gesellschaft
für vaterländische Kultur.

Meine Herren! Die Chemie hat jüngst einen ihrer ersten Vertreter, einen Forscher ersten Ranges, August Kekulé, verloren. Zur Erinnerung an diesen meinen Lehrer wollte ich mir erlauben, Ihnen einen Abschnitt aus der Geschichte unserer Wissenschaft vorzutragen, durch den Sie wenigstens eine ungefähre Vorstellung von der Bedeutung Kekulés für die Entwicklung der Chemie erhalten können.

Seine wichtigste Tat war die Verwertung der Valenztheorie, die z. T. von ihm herrührt, zu den sog. Strukturformeln, unter denen namentlich die originelle und geistreiche Formel für das Benzol und die daraus abgeleitete Theorie der aromatischen Verbindungen eines ungewöhnlichen Erfolgs in theoretischer und praktischer Hinsicht sich rühmen kann.

Es würde nun aber für Sie vollständig bedeutungs- und wertlos sein, wenn ich Ihnen Kekulés Leistungen als eine Einzeltat hier zu schildern versuchen wollte. Eine Vorstellung von dem, was er für uns bedeutet, können Sie erst gewinnen, wenn ich ein Gesamtbild von der Entwicklung der Chemie jener Zeit zu geben versuche und die Leistungen Kekulés, anschließend an die seiner Vorgänger schildere. Bei der kurzen Spanne Zeit, die mir zur Lösung dieser Aufgabe bleibt, ist es selbstverständlich, daß ich auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen kann, und ich bitte schon im Voraus um Entschuldigung, wenn nicht alle Züge des Bildes klar und plastisch hervortreten. Manche Teile werden Ihnen verwischt und un-

deutlich erscheinen, wie dies bei einem so schwierigen Gegenstand und einer solchen Fülle von Gedanken kaum anders möglich ist.

Die wissenschaftliche Chemie wurde von Lavoisier begründet. Er war der Erste, der die chemischen Erscheinungen durch die Wage kontrollierte, wodurch er die alte Aristotelische Auffassung, daß jeder Eigenschaft eine Substanz entspricht, stürzte, und eine andere, eine wissenschaftliche, an ihre Stelle setzte, welche auch heute noch unseren wesentlich erweiterten Kenntnissen und vielleicht dadurch auch gereifterem Denkvermögen, richtig erscheint. Er hat den ihm von Boyle überkommenen Begriff des Elementes vollständig klar präzisiert, wonach wir unter Element jeden nicht weiter in chemisch differente Bestandteile zerlegbaren Körper verstehen.

Lavoisier hat ferner den Satz von der Unzerstörbarkeit der Materie in den Mittelpunkt seiner Forschungen gerückt und dadurch den Nachweis geführt, daß bei allen chemischen Reaktionen nur Stoffverwandlungen vor sich gehen, nirgends aber Substanz verloren geht oder entsteht.

Durch Vereinigung der Elemente bilden sich die zusammengesetzten Körper oder die Verbindungen. In welchen Verhältnissen dies möglich ist, wurde durch Daltons grundlegende Untersuchungen aufgeklärt. Er entdeckte das Gesetz der multiplen Proportionen, indem er nachwies, daß sich die Elemente nur nach bestimmten Verhältnissen oder deren Multiplen vereinigen können. Wenn er die Richtigkeit dieses Satzes auch nur in einigen wenigen Fällen bestätigen konnte, so haben die seitdem verflossenen 100 Jahre unzählige Mal Gelegenheit zur Prüfung gegeben, und nicht in einem einzigen Fall ist ein Widerspruch aufgefunden worden. Dalton, die Tragweite des Gesetzes sofort erkennend, hat dasselbe durch die atomistische Vorstellung, die uns durch die Griechen, namentlich Demokritos überliefert wurde, zu erklären versucht.

Danach ist die Materie nicht ins Unendliche teilbar, d. h. sie füllt den Raum nicht kontinuierlich aus, sondern alle Materie besteht in letzter Linie aus sehr kleinen, aber nicht unendlich kleinen, mechanisch unteilbaren Teilchen, die wir Atome nennen und die durch Zwischenräume voneinander getrennt sind. Die Eigenschaften der Atome sind ganz bestimmte, unveränderliche, und so hat namentlich das Atom jedes Elements ein ganz bestimmtes von dem Atomgewicht eines anderen Elementes verschiedenes Gewicht. Bei der Verbindung von Elementen treten die Atome derselben zusammen, und da nur ganze Zahlen von Atomen sich mit ganzen Zahlen anderer Atome verbinden können, so müssen sich die Mengen der verbundenen Elemente verhalten wie die Atomgewichte oder wie ganze Multiplen derselben. Das ist eben das Gesetz der multiplen Proportionen.

War so eine Erklärung für dieses Gesetz gefunden, so ging Dalton gleich noch einen wesentlichen Schritt weiter, indem er die Frage nach der Größe der Atomgewichte aufwarf und zeigte, daß diese lösbar sei, sobald man die Zahl der Atome in dem kleinsten Teil einer Verbindung ermitteln könne. Dies ist allerdings eine sehr schwierige Aufgabe, mit der sich die bedeutendsten Chemiker des vorigen Jahrhunderts, vor allem Berzelius beschäftigten und die erst in den letzten Dezennien gelöst wurde. Die verschiedensten Gesichtspunkte mußten herangezogen werden, um zum Ziele zu gelangen, vor allem war es das Dulong-Petitsche Gesetz, wonach die Wärmemenge, die ein Atom eines festen Elementes zur Erwärmung um 1° braucht, bei allen festen Elementen die gleiche ist, und ferner das von Gay-Lussac aufgefundene Gesetz, wonach sich die Gase nach einfachen Volumverhältnissen vereinigen. Übrigens muß hervorgehoben werden, daß es sich nur um die Bestimmung des gegenseitigen Verhältnisses der Atomgewichte handeln kann, d. h. um die Bestimmung ihrer Größe, bezogen auf ein bestimmtes Atom-

gewicht als Einheit, als welche meist der Wasserstoff (neuerdings auch der Sauerstoff) gewählt wird.

Nachdem endlich die Atomgewichte aller Elemente mit großer Sicherheit bestimmt waren, konnte man die Zusammensetzung aller Verbindungen durch die des kleinsten Teilchens oder Atoms ausdrücken, indem man angab, wie viele Atome der verschiedenen darin enthaltenen Elemente dasselbe zusammensetzen. Man führte Buchstaben für die Atome der Elemente ein, und gelangte so zu den sog. Formeln der Körper, welche in sehr einfacher und anschaulicher Weise durch Darstellung der Zahl der Atome die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Körpers zur Anschauung bringen [1]).

So stellt z. B. H_2O die Zusammensetzung des Wassers dar, wobei $H = 1$ das Atomgewicht des Wasserstoffs und $O = 16$ das Atomgewicht des Sauerstoffs bedeuten. Wie die Formel sagt, ist das Wasser aus 1 Teil Wasserstoff und 8 Teilen Sauerstoff zusammengesetzt. Ganz ebenso wird NH_3 die Formel für Ammoniak, wo N 14 Teile Stickstoff bedeuten.

Damit war viel erreicht, ja es schien zunächst, als ob damit das Wesentlichste, was zur Erforschung der Natur der Materie nötig sei, zur Erledigung gekommen wäre. Allein bald zeigte sich, daß es Körper gibt, die bei ganz verschiedenen Eigenschaften dieselbe quantitative Zusammensetzung besitzen. Das erste Beispiel dieser Art ward von Liebig und Wöhler entdeckt, und als sich die Fälle häuften, führte Berzelius den Begriff der Isomerie ein, indem er unter isomeren Körpern solche verstand, die bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Die Möglichkeit der Existenz isomerer Verbindungen wurde sehr bald in ihrer verschiedenen Konstitution ge-

---

[1]) Vergl. Vortrag 1 und 2.

funden: man mußte anerkennen, daß nicht nur die Anzahl und Art der Atome, sondern auch deren Anordnung für die Natur des entstehenden Körpers von wesentlichem Einfluß sei. So entstand die Frage nach der Anordnung der Atome oder nach der Konstitution der Verbindungen, deren Lösung seit etwa 60 Jahren die Chemiker als eine ihrer wichtigsten Aufgaben betrachten.

Zunächst glaubte man diese Aufgabe durch die Radikaltheorie lösen zu können, als deren Vertreter hier Liebig genannt zu werden verdient. Man bediente sich dabei eines durch Lavoisier überkommenen, allerdings dann teils veränderten, teils erweiterten Begriffs. Man wollte die Konstitution der organischen Körper, bei denen Isomerie ausschließlich beobachtet wurde, ermitteln, indem man sie den anorganischen an die Seite stellte und sie diesen ähnlich aufgebaut dachte, nur daß in den ersteren zusammengesetzte Gruppen von Atomen, die Radikale, die Rolle der Elemente der anorganischen Chemie spielten. Alles kam damals auf die Ermittelung des Radikals an, nach dessen Auffindung die ganze Gruppe der untersuchten Verbindungen in ähnlicher Weise in Zusammenhang gebracht werden konnten, wie die Verbindungen eines Elements. Wie fruchtbringend und fördernd diese Anschauungen waren, zeigen die Untersuchungen der dreißiger Jahre, von denen hier 2 besonders wichtige hervorgehoben zu werden verdienen: Liebig und Wöhlers Arbeit über das Bittermandelöl und Bunsens Untersuchung der Kakodylverbindungen.

Für lange Zeit aber konnten diese Vorstellungen den Bedürfnissen nicht genügen, notwendig mußte der forschende Geist auch die Frage nach der Konstitution des Radikals stellen, und eine solche war um so berechtigter, als man trotz der Annahme von der Beständigkeit der Radikale, an welcher schon wegen ihres Vergleichs mit den Ele-

menten festgehalten werden mußte, Tatsachen kannte, welche damit in direktem Widerspruch standen.

Hier sei nur einer solchen Tatsache gedacht: der Spaltung von Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure bei der Destillation mit Kalk, welche Mitscherlich 1834 beobachtete. Liebig und Wöhler hatten bei der eben erwähnten Untersuchung des Bittermandelöls Benzoyl, eine aus C_7H_5O bestehende Gruppe als Radikal der Benzoësäure aufgefaßt. Im Benzol konnte aber, da es keinen Sauerstoff enthält, dieses Radikal nicht mehr angenommen werden, obgleich es doch offenbar im nächsten Zusammenhang mit Benzoësäure steht. So waren denn diese Versuche in direktem Widerspruch mit den Anschauungen jener Tage — kein Wunder, daß Liebig ihre Tragweite möglichst abzuschwächen suchte. Und dies gelang ihm nur zu gut. — Niemand wagte damals Mitscherlichs Versuch gegen die Radikaltheorie zu verwerten. Erst nach Dumas Entdeckung der Substitutionserscheinungen wurde jene als unhaltbar verlassen.

Dumas 1837—40 gelang der Nachweis, daß in sehr vielen organischen Körpern der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzbar sei und daß auch die für so beständig und unangreifbar gehaltenen Radikale einer solchen Veränderung durchaus zugänglich seien. Der Wahn ihrer Unveränderlichkeit ward dadurch zerstört und der unberechtigte Glauben ihrer Analogie mit den Elementen aufgegeben.

Die Radikale finden zwar auch später Verwendung, ihre Bedeutung ist aber eine rein formale: es sind Atomgruppen, die sich nur bei gewissen Reaktionen unverändert übertragen lassen, und es wird die Möglichkeit zugegeben, mehrere Radikale für dieselbe Substanz anzunehmen. Damit hatte die Feststellung des Radikals in einer Verbindung jede tiefere Bedeutung verloren, und eine Radikaltheorie existierte nicht mehr.

Dem in der Radikaltheorie zur Geltung gekommenen Dualismus wurde jetzt ein energischer Unitarismus gegenüber gestellt. Früher war man bestrebt gewesen, jede Verbindung nach Art der Salze, die man aus Base und Säure zusammengesetzt ansah, als aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Bestandteil zusammengesetzt zu betrachten. Jetzt aber erschien die Verbindung als ein Ganzes, dessen einzelne Teile nur unter gleichzeitigem Ersatz anderer, diesen äquivalenten Gruppen entfernt werden können. Das Studium der Substitutionserscheinungen lehrte, daß selbst sehr heterogene Elemente und Gruppen sich gegenseitig in dieser Art vertreten, ohne daß dabei prägnante Eigenschaften des ursprünglichen Körpers verloren gehen, und deshalb glaubte man, im Gegensatz zu früheren Anschauungen das Hauptgewicht auf die Art des Aufbaues einer Verbindung legen zu müssen, während man die Natur des einzelnen Atoms als für die Eigenschaften des Ganzen von untergeordneter Bedeutung, mehr in den Hintergrund rückte. Das Ganze aber sollte nach einem gewissen Schema aufgebaut sein, das man den Typus nannte, und zwar unterschied man zunächt 3 verschiedene Typen, für die man die einfachsten Formen oder Grundtypen in der anorganischen Chemie fand: sie waren Salzsäure HCl, Wasser H_2O und Ammoniak NH_3. Durch Vertretung des Wasserstoffs in diesen Verbindungen durch andre Elemente oder zusammengesetzte Gruppen von Atomen, Radikale, sollten die zahllosen Verbindungen der organischen Chemie entstehen.

Die ganze Vorstellung war, wie mir scheint, aus der Ästhetik übernommen. Gerade wie die Architektur einen dorischen, ionischen, korinthischen, gotischen und romanischen Stil usw. kennt, der nur von der Form abhängt und sich an das Material des Gebäudes oder seinen Zweck und Inhalt nicht kehrt, so konnten die allerverschiedensten Körper mit den verschiedensten Eigenschaften demselben

Typus entsprechen, wenn nur die Zusammensetzung ein Zurückführen auf dasselbe Schema gestattete.

Die so entstandene Typentheorie war in offenbarem Gegensatz zur elektrochemischen Theorie von Davy und Berzelius entstanden, und mit einer gewissen absichtlichen Feindseligkeit suchte man selbst richtige Sätze jener wieder aus der Wissenschaft zu entfernen. Man legte nur Wert auf die Form, den Aufbau der Formel und suchte alles, was auf die chemische Natur der darin vorkommenden Atome Bezug hatte, zu ignorieren.

Bei dem Wert, welchen die Anhänger dieser Typentheorie auf das Ganze, d. h. die Gesamtformel legten, war es von größter Wichtigkeit, daß diese in richtiger und stets gleicher Weise aufgestellt wurde, d. h. daß die Formeln nach bestimmten Gesichtspunkten vergleichbare Mengen der verschiedenen Stoffe darstellten. Früher hatte man von Äquivalentformeln gesprochen und versucht solche zu schreiben, aber Niemand wird behaupten können, daß es wirklich stets äquivalente Mengen waren, welche man durch die Formeln ausdrückte. Das wußten auch die Führer der herrschenden Richtung, und sie suchten und fanden eine neue Einheit in dem Molekularbegriff. Allerdings war schon seit Anfang des Jahrhunderts durch Avogadro und Ampère der Versuch gemacht worden, das Molekül neben dem Atom einzubürgern, indem die Molekulargröße durch die berühmte Avogadrosche Hypothese, wonach in gleichen Volumen aller Gase bei Temperatur- und Druckgleichheit dieselbe Zahl von Molekülen vorhanden sind, festgestellt wurde. Doch hatten diese Ansichten bis dahin keine allgemeine Verbreitung finden können. Erst jetzt wurde durch Laurent die Tragweite dieser Hypothese erkannt, und seinen und Williamsons Bemühungen ist es gelungen, den Molekularbegriff zu einer der sichersten Grundlagen der Chemie zu machen. Dabei muß freilich betont werden, daß man sich jetzt nicht mehr

wie früher nur auf die Dampfdichte, also nicht nur auf physikalische Eigenschaften bei Feststellung der Molekulargröße bezog, es waren Untersuchungen rein chemischer Art, namentlich Williamsons geistvolle Arbeit über den Äther, welche den Chemikern den Wert des Molekularbegriffs klar machte und ihnen den Weg wies, auf dem man die chemische Natur der Stoffe zur Bestimmung der Molekulargröße verwerten könne.

Gerhardt war es vorbehalten, diese Gedanken zum Ausbau eines vollständigen Systems der organischen Chemie zu verwerten, wobei er sich wesentlich auf den Begriff der Homologie stützte, d. h. auf die Tatsache, daß es ganze Reihen von Körpern gibt, die sich durch eine Zusammensetzungsdifferenz von 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff unterscheiden und deren Eigenschaften doch außerordentlich ähnlich sind. Weiter fanden durch Gerhardt die überaus wichtigen Arbeiten Grahams und Liebigs über mehrbasische Säuren die richtige Würdigung, und die schon von Liebig versuchten Definitionen die nötige Erweiterung und Klarstellung. Von entscheidender Bedeutung für die Typentheorie war aber die Entdeckung der dem Ammoniak so überaus ähnlichen Amine durch Wurtz und Hofmann, für welche ein Vergleich mit dem Grundtypus Ammoniak sich geradezu den Sinnen aufdrängte.

Unterdessen war von Frankland, einem der wenigen Gegner der Typentheorie, die Untersuchung der sog. metallorganischen Verbindungen, welche Bunsen durch seine berühmte Arbeit über das Kakodyl entdeckt hatte, fortgesetzt worden, und er konnte darauf hinweisen, wie die Anzahl der Sauerstoff- oder Chloräquivalente, die sich mit einem Atom eines Metalls verbinden, durch den Eintritt organischer Radikale verringert wird, während die Summe beider immer denselben Wert behält, wodurch zum ersten Mal auf eine bestimmte Sättigungskapazität der Elemente hingewiesen wurde. Diese Ansichten gingen

vierten, das Grubengas CH_4 hinzu und wies darauf hin, daß die Bedeutung dieser 4 Typen auf der verschiedenen Valenz der mit Wasserstoff verbundenen Elemente beruhe. In der Salzsäure HCl ist das einwertige Element Chlor, im Wasser H_2O der zweiwertige Sauerstoff, im Ammoniak der dreiwertige Stickstoff und schließlich im Grubengas das vierwertige Kohlenstoffatom mit Wasserstoff verbunden, so daß die 4 Typen die einfachsten Verbindungsformen der verschiedenwertigen Elemente repräsentieren.

Die Annahme des Kohlenstoffs als vierwertiges Element war nur dann ausgiebig zu benutzen, sie konnte nur dann die Grundlage eines Systems werden, wenn gleichzeitig die Hypothese gemacht wurde, daß sich die Kohlenstoffatome untereinander verbinden, d. h. Valenzen austauschen können. So erklärt sich erst das Aethan $(CH_3)_2$, Propan

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \text{ usw.}$$

Kekulé macht dann weiter die Hypothese, daß die Kohlenstoffatome auch durch 2 oder gar 3 Valenzen aneinander gebunden werden können, wodurch man eine Vorstellung über das Aethylen usw. und dann auch des Acetylens erhält.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

Aethylen Acetylen

So hatte denn jetzt die Typentheorie einen tieferen Sinn bekommen, der Formalismus derselben war überwunden, und durch den Nachweis, daß die Atome fast aller Elemente sich als ein- bis vierwertig betrachten lassen, wurde es klar, wodurch es möglich gewesen war, fast alle Verbindungen auf die gewonnenen 4 Typen zu beziehen. Das, worin sich Kekulé wesentlich von seinen

Vorgängern unterscheidet, ist das Zurückgehen auf die Natur der Elemente. Schon Williamson hatte von ein- und mehrwertigen Radikalen gesprochen, Kekulé zeigt jetzt, daß diese Verschiedenheit durch die verschiedene Natur der Atome selbst hervorgerufen wird. Namentlich aber beschäftigt er sich mit dem Kohlenstoff-Atom. Seine Gedanken werden am klarsten durch seine eigenen Worte ausgedrückt: „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen dieses Elements CH_4, CH_3Cl, $CHCl_3$, CCl_4, $COCl_2$, CO_2, CS_2, CNH, so fällt es auf, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als die geringstmögliche, als Atom erkannt haben, stets 4 Atome eines ein- oder 2 Atome eines zweiatomigen Elements bindet, daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Dies führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff vieratomig ist".

Die Hypothese von dem Zusammenhang der Kohlenstoffatome wird in ganz ausführlicher Weise besprochen: „Für Substanzen, die mehrere Kohlenstoffatome enthalten, muß man annehmen, daß ein Teil der Atome wenigstens durch die Affinität des Kohlenstoffes gehalten werde und daß die Kohlenstoffatome sich aneinanderlagern, wodurch natürlich ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Teil der Affinität des anderen gebunden wird."

„Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von 2 Kohlenstoffatomen ist nun der, daß eine Verwandtschaft des einen Atoms mit einer des anderen gebunden wird. Von den 2×4 Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also 2 verbraucht, um die beiden Atome zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können."

Was man eigentlich unter einer Valenz oder Verwandtschaftseinheit zu verstehen hat, darüber spricht sich Kekulé in dieser Abhandlung nicht aus, und auch in spä-

teren Abhandlungen gibt er nur Andeutungen der Vorstellung, die er sich gebildet hat. In dieser Hinsicht verdanken wir erst einem Schüler Kekulés, Van't Hoff etwas präzisere Anschauungen. Danach müssen wir uns die Atome als Kraftzentren denken, von denen eine gewisse, durch die Größe der Valenz gegebene Anzahl von gerichteten Kräften ausgeht. Die letzteren sind eben die Valenzen. Ob diese Anschauung, die ihrerseits schon wieder die Grundlage eines neuen Wissenzweiges, der Stereochemie, geworden ist, die richtige ist, darauf will ich hier nicht weiter eingehen; zweifellos aber war durch die Lehre von der Valenz eine neue Grundeigenschaft der Atome erkannt.

Unter den Errungenschaften, die wir der Valenztheorie verdanken, stehen die Strukturformeln obenan, die gewissermaßen als reife Frucht jetzt zu pflücken war und die in viel vollkommener Weise, als dies durch Radikal- oder Typentheorie der Fall war, von der Konstitution der Verbindungen Rechenschaft gab. Sagte doch die Strukturformel aus, in welcher Weise jedes einzelne Atom in dem Molekül gebunden ist. Dadurch ist sie in eminenter Weise befähigt, Isomerien zu erklären. Es läßt sich nicht leugnen, daß gerade in dieser Hinsicht Großes geleistet wurde. Die schon früher und seitdem entdeckten zahllosen Isomeren fanden, mit Ausnahme der sog. physikalisch Isomeren oder Stereomeren, eine zureichende und vollständige Erklärung durch die Valenztheorie und die Strukturformeln, und es kann sich wohl kaum eine Wissenschaft rühmen, eine solche Fülle von Tatsachen, wie sie die Chemie in den letzten 30—50 Jahren produzierte, zu Tage gefördert und in so einheitlicher Weise erklärt zu haben, wie dies in der Chemie der Fall ist.

Unter den vielen Strukturformeln, die in der Folge aufgestellt und diskutiert wurden, hat keine auch nur annähernd die Bedeutung gewonnen, wie die des Benzols,

und ich komme so auf die zweite epochemachende Abhandlung Kekulés, auf die über aromatische Verbindungen zu sprechen, welche im Jahre 1865 erschien und deren Bedeutung nach und nach so allgemein anerkannt wurde, daß 25 Jahre später, im Jahre 1890 in Berlin ein großartiges Kekuléfest gefeiert wurde.

Das Benzol ist ein Kohlenwasserstoff, der im Jahre 1825 von Faraday entdeckt wurde und dessen Formel C_6H_6 ist. Es findet sich in sehr großer Menge im Steinkohlenteer und hat seit 1860 eine große technische Bedeutung durch die Anilinfarbenindustrie gewonnen, bei welcher das Benzol und die homologen Kohlenwasserstoffe den Ausgangspunkt bilden.

Noch viel größer aber wurde die theoretische Bedeutung des Benzols, nachdem Kekulé durch seine im Jahre 1865 erschienene Abhandlung gezeigt hatte, daß man es als die Grundlage der aromatischen Substanzen betrachten müsse. Man schied nämlich schon lange die organischen Körper in 2 große Klassen, die Fettkörper, die eben in naher Beziehung zu den Fetten stehen, und in aromatische Verbindungen, welche sich durch ihren starken Geruch auszeichnen und wesentlich weniger Wasserstoff und mehr Kohlenstoff als jene enthalten. Diese letzteren leiten sich, wie Kekulé jetzt ausführt, durch Vertretung des Wasserstoffs durch die verschiedensten Atome und Atomgruppen vom Benzol ab, und daher wird die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs besonders wichtig, und ihr widmet Kekulé eine eingehende Betrachtung.

Er führt aus, daß in den Fettkörpern die Kohlenstoffatome meist durch eine Valenz aneinandergebunden sind und eine offene Kette bilden. Die nächst einfache Hypothese, wonach die Kohlenstoffatome abwechselnd ein und zwei Valenzen austauschen und eine geschlossene Kette oder einen Ring bilden, wird für das Benzol angenommen. Von den 24 Valenzen der 6 Kohlenstoff-

atome, werden $6.3 = 18$ zur Kohlenstoffbindung verbraucht, es bleiben also 6 übrig, welche zur Bindung der 6 Wasserstoffatome benötigt sind. Nach Kekulé läßt sich demnach das Benzol als ein regelmäßiges Sechseck auffassen, dessen Seiten abwechselnd einfach und doppelt sind. In den Ecken befinden sich die Kohlenstoffatome oder die CH-Gruppen.

Das wesentlich Originelle und gleichzeitig auch das, was dieser Hypothese die große weittragende Bedeutung verschafft hat, war die Annahme, daß das Benzol, im Gegensatz zu den meisten Fettkörpern eine geschlossene Kette bildet. Hierdurch erreicht Kekulé zweierlei, 1) war die Vorstellung geeignet, die große Beständigkeit des Benzols zu veranschaulichen. Dann aber 2) leitet sich daraus der folgenreiche Satz ab, daß die Wasserstoffatome des Benzols symmetrisch gestellt oder gleichwertig sind, d. h. daß keine Isomerie bei den durch Vertretung eines Wasserstoffatoms (Monosubstitutionsprodukt) entstehenden Körpern stattfinden kann. Solches ist bei offenen Ketten, die mehr als 2 C-atome enthalten, ausgeschlossen, und dementsprechend hatte man auch zahlreiche Isomere von Körpern gefunden, die sich als Monosubstitutionsprodukte derartiger Kohlenwasserstoffe auffassen lassen. In der aromatischen Reihe aber glaubte Kekulé aus den damals vorliegenden Untersuchungen, die freilich noch sehr lückenhaft waren, den Schluß ziehen zu dürfen, daß die zahlreichen aromatischen Verbindungen, die sich als monosubstituiertes Benzol auffassen lassen, wie Anilin, Nitrobenzol, Karbolsäure, Benzoësäure, Bittermandelöl, Toluol usw. nur in einer Form entstehen können. Die seitdem ausgeführten sehr zahlreichen Arbeiten über diese Körper haben diese Ansicht glänzend bestätigt; nicht nur ist keine Isomerie bei diesen Körpern aufgefunden worden, es hat sogar, auf festerwiesene Tatsachen gestützt, der Beweis geführt werden können, daß keine solche Isomerie möglich ist.

Viel komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Körpern, die sich als durch Vertretung von 2, 3 oder mehr Wasserstoffatomen vom Benzol ableiten lassen, und ich glaube nicht, daß es richtig wäre, Sie durch Darlegung aller dieser Verhältnisse zu ermüden. Soviel aber muß ich sagen, daß alle diese komplizierten Folgerungen, welche sich aus Kekulés Vorstellung über das Benzol ergaben, in der Folge glänzende Bestätigung erhielten. Nirgends zeigte sich ein Widerspruch, und selten wird wohl eine Theorie solche Triumphe erlebt haben wie diese, eine solche Fülle von Untersuchungen angeregt haben, die immer und immer wieder die Theorie befestigten und erweiterten. Wie bescheiden klingen diesem Erfolge gegenüber die Worte, mit denen Kekulé diese berühmte Abhandlung schließt:

„Ich lege diesen Betrachtungen nicht mehr Wert bei, als sie verdienen, und ich glaube, daß noch viel Arbeitskraft aufgewendet werden muß, bis derartige Spekulationen für etwas anderes gehalten werden können, als für mehr oder weniger elegante Hypothesen; aber ich glaube doch, daß wenigstens versuchsweise Betrachtungen dieser Art in die Chemie eingeführt werden müssen."

Wenigen nur ist es beschieden, solchen Samen auszustreuen, noch seltener aber ist es, daß der Forscher die Früchte seiner Arbeit in diesem Maße reifen sieht. Kekulé aber war es vergönnt, nicht nur als der Erste in seiner Wissenschaft angesehen zu werden, auch die chemische Technik erkannte ihn als ihren Lehrer und Meister an, obgleich er sich niemals mit technischen Fragen abgegeben hat. Und wenn wir uns heute fragen, welchen Bedingungen und Umständen wir es zu verdanken haben, daß die chemische Technik Deutschlands die englische überflügelt hat, so steht der Name Kekulé obenan.

Anhang.

Rede, die am Grabe Kekulés gehalten werden sollte[1]).

Kekulé ist tot, was sterblich an ihm war, noch heute geben wir es der Erde zurück. Aber seinen Geist hat er uns hinterlassen, und wir, seine Schüler, in deren Namen ich spreche, wollen ihn wie einen kostbaren Schatz hüten und ihn verehren, soweit es in unseren Kräften steht.

Wir stehen am Sarge eines jener Geistesheroen, wie die Geschichte der Wissenschaft nur wenige aufzuweisen hat, und seine Gedanken und Werke werden fortleben, solange die Chemie als Wissenschaft existieren wird: seinen Namen hat er mit unvergänglichen Lettern in jenes Album geschrieben, das nur die Namen der größten Denker aller Zeiten und Länder beherbergt, denn er hat einem ganzen Zeitalter der Chemie den Stempel seines Geistes aufgedrückt, und auch heute noch leben und arbeiten wir unter der Fahne: August Kekulé.

Hier ist nicht der Ort, noch ist der Augenblick geeignet, Kekulés Großtaten einzeln zu besprechen oder seinen Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie zu beleuchten, das aber muß hier gesagt werden, wo Alle versammelt sind, ihm die letzte Ehre zu erweisen, wo die Familie trauernd steht, die Frau um den Gatten und die Kinder um den Vater weinen, welch ein geistiger Riese es war, der ihnen sein Herz und seine Seele schenkte. Wir müssen es sagen und mit ruhiger Überlegung können

[1]) Kollege Anschütz, von dem ich zuerst den Tod Kekulés erfuhr, bat mich zur Leichenfeier zu kommen, um dort eine Rede zu halten. Als ich in Bonn ankam, erfuhr ich, daß die Witwe keine Rede außer der des Predigers zulasse!!

wir es und können die Verantwortung dafür tragen, daß Kekulé mehr für den Fortschritt der organischen Chemie getan wie irgendein Chemiker vor ihm, vielleicht mehr als Liebig und Dumas. Und das ist kein kleines Wort, das ich hier sage, und ich darf so sprechen, denn ich habe die Geschichte der Wissenschaft studiert. Und nicht nur als Forscher hat er die höchste Siegespalme errungen, hat er erleben dürfen, wie Jahrzehnte hindurch die Chemiker aller Länder seine Gedanken zur Richtschnur ihrer Arbeiten wählten, wie seine Theorien die Grundlagen ganzer Systeme wurden, auch als Lehrer kann er sich getrost neben Liebig stellen. Denn abgesehen von all den tüchtigen Arbeitern, die sich in ihrer Weise bemühen, die Wissenschaft zu erweitern und sein Erbe zu vergrößern und an vielen deutschen Hochschulen die Vertretung unserer Wissenschaft in Händen haben, hat er uns einen Mann hinterlassen, der ausgehend von seinen Gedanken, die er aber mit eignem Geist und Blut befruchtete, den größten Fortschritt der Chemie in den letzten Dezennien veranlaßte. So wie Kekulé der Schule Liebigs entsprungen, so bildete dieser den genialen van't Hoff.

Jetzt wo Sie wissen, was uns der Mann war, an dessen Sarge wir stehen, werden Sie die Größe des Verlustes, den wir erlitten, verstehen, werden Sie begreifen, weshalb wir von der Ferne herbeigeeilt sind, um ihm die letzte Ehre zu erweisen, wie wir es wagen dürfen, unserm Schmerz hier neben den Tränen des Gatten und der Kinder Ausdruck zu verleihen. Auch wir verlieren einen Vater, unsere Schule ihr geistiges Haupt. Und wenn auch Kekulé seine Feder seit vielen Jahren ruhen ließ, wenn er uns auch keinen Einblick mehr gewährte in seine geistige Gedankenarbeit, so wußten wir ihn doch unter uns, und wir wußten, daß er immer bereit war, uns seinen Rat zu geben, wenn wir mit unsern Mitteln zu Ende waren. Denn wir verehrten in ihm nicht nur unsern Meister, wir liebten

ihn auch wie unsern Vater. Und er erwiederte diese Liebe. Geradezu rührend war er bei jedem Wiedersehen, zärtlich umarmte er uns, und liebevoll frug er nach allem, was uns bedrückte.

Und jetzt ist er tot — Deutschland hat einen seiner großen Söhne, die Wissenschaft einen Meister verloren — wir aber, verehrte Trauerversammlnng, wir haben auch den Menschen Kekulé verloren, den wir liebten. Und an seiner Bahre wollen wir ihm Treue geloben, Treue seinem Geist, der uns eine Leuchte war und eine Leuchte bleiben soll, so lange wir leben.

Synthese.

Umarbeitung und Erweiterung eines Vortrags,
gehalten im wissenschaftlichen Verein in Kiel.

Ich möchte Sie heute einen Einblick in das eigentliche Arbeitsgebiet des Chemikers tun lassen. Es ist das keine leichte Aufgabe, und ich habe, obgleich ja gerade hier das Hauptthema für meine Vorträge liegen sollte, bisher immer versucht, dem aus dem Wege zu gehen; bald habe ich Sie über allgemeine theoretische Fragen zu unterhalten gesucht, bald auch habe ich, wie in den letzten Jahren namentlich, physikalisch-chemische Probleme behandelt. Heute nun will ich über rein chemische Dinge sprechen und zwar über solche, welche dem Chemiker besonders ans Herz gewachsen sind: über chemische Synthese.

Zunächst sei mir gestattet, einiges über die Wichtigkeit der Synthese im allgemeinen zu bemerken.

Man versteht unter Synthese den Aufbau zusammengesetzter Körper aus chemisch einfachen, d. h. aus den Elementen. Es ist also die Herstellung jeder chemischen Verbindung aus ihren Elementen eine Synthese. Da nun aber die Herstellung von mineralischen oder anorganischen Verbindungen im allgemeinen keine Schwierigkeiten mit sich bringt, d. h. fast immer ohne weiteres ausführbar ist, so hat die Synthese eigentlich nur in der organischen Chemie eine besondere Bedeutung erlangt und dies umso mehr, als hier wenigstens zunächst die Synthese eine für die Gesamtauffassung der Natur prinzipielle Bedeutung hat.

Noch in den ersten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts erschien die Aufgabe der künstlichen Herstellung einer organischen Verbindung unmöglich und zwar prin-

zipiell unmöglich. Man glaubte damals, daß alles Organische nur unter dem Einfluß einer besonderen, in lebenden Wesen wirksamen, Kraft entstehe, die man deshalb Lebenskraft nannte. Diese Lebenskraft sollte alles Lebende beherrschen, und zog eine feste Scheidewand zwischen dem toten Mineral, dessen Bildung auch dem Chemiker zugänglich war, und dem Organischen, dessen Entstehung nur durch das Leben vermittelt werden konnte.

Erschüttert wurde diese Anschauung durch eine großartige Entdeckung: durch die erste Synthese, durch die künstliche Darstellung des Harnstoffs, einer organischen Verbindung, welche man vorher nur im Harn des Menschen und anderer Säugetiere gefunden hatte. Wöhler, dem diese Synthese wenigstens in ihrem wichtigsten Teil gelang, erreichte dadurch einen großen Fortschritt, da sie von prinzipieller Bedeutung war und den Glauben an eine Lebenskraft erschüttern mußte, wenn auch nicht Alles geschehen war, um definitiv und vollständig die Lebenskraft zu verbannen. War es jetzt auch möglich, einen Körper, der im lebenden Organismus entsteht, künstlich nachzubilden, so war dies doch nur ein vereinzelter Fall. Man hatte dadurch noch lange keinen lebenden Organismus, keine lebende Zelle geschaffen, und diese Aufgabe blieb und bleibt auch heute noch als etwas Unerreichtes bestehen.

Immerhin mußte dahin gestrebt werden, und zu diesem Zwecke galt es, auf den Bahnen, die Wöhler zuerst gewandelt, weiter zu schreiten, sie mehr und mehr zu ebnen, und zu verfolgen, so weit es menschlichem Fleiß, Scharfsinn und Geschicklichkeit möglich ist.

In erster Linie also bezweckt die Ausbildung der Synthese, der Frage nach dem Ursprung des Lebens näher zu treten und ist daher von höchst allgemeiner wissenschaftlicher Bedeutung.

Weiter aber ist die Synthese speziell für die Chemie zu einer der wichtigsten Forschungs-Methoden geworden.

Bekanntlich ist es die Anfgabe der Chemie, die Stoffe voneinander zu scheiden, ihre Verschiedenheiten zu erkennen und zu deuten. Zunächst untersucht der Chemiker die Stoffe auf ihre Zusammensetzung, auf ihre Elementarbestandteile. Er analysiert sie und zwar qualitativ und quantitativ. Aber selbst wenn wir wissen, in welchen Verhältnissen die verschiedenen Elemente in den Verbindungen enthalten sind, d. h. wenn wir Alles wissen, was die Analyse zu lehren vermag, so ist damit die Aufgabe des Chemikers nicht erschöpft.

Seit langer Zeit, seit etwa 80 Jahren, weiß man, daß sehr verschiedene Stoffe dieselben Elemente in denselben Verhältnissen enthalten können, und die Analyse gibt also dieselben Resultate bei sehr verschiedenen Verbindungen. Sie reicht also für die Zwecke des Chemikers nicht aus.

Vielleicht erinnern Sie sich, daß ich vor einigen Jahren Ihnen einen Vortrag über Isomerie gehalten habe[1]) und Ihnen mitteilte, wie außerordentlich häufig, namentlich in der organischen Chemie solche isomere Verbindungen gefunden werden. Unter isomeren Körpern versteht man eben solche von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften.

Diese isomeren Körper, welche dieselben Elemente in denselben Verhältnissen enthalten, unterscheiden sich, wie der Chemiker sagt, durch ihre verschiedene Konstitution, d. h. durch die Gruppierung der Atome oder durch die Art, wie die Atome untereinander gebunden sind. Wir erhalten nun einen Aufschluß über die Art dieser Gruppierung, wenn wir wissen, wie der Körper entsteht, und die chemische Synthese ist ein Weg, und zwar der beste, zur Ermittelung der Konstitution eines Körpers. Die Synthese hat daher in der Chemie eine eminente Bedeutung.

[1]) Nicht in dieser Sammlung enthalten.

Drittens ist die Synthese von außerordentlicher praktischer Wichtigkeit, und ich brauche nur an die zwei prachtvollen Farbstoffe Alizarin und Indigo zu erinnern, um dies zu beweisen. Namentlich die Herstellung des Krappfarbstoffes, welche eine ziemlich vollständige Synthese ist, und durch welche die natürliche Farbe vollständig verdrängt wurde, bietet ein besonders lehrreiches Beispiel dieser Art.

Nach dieser kurzen allgemeinen Besprechung, welche wohl genügt, die Wichtigkeit des Gegenstandes deutlich zu machen, möchte ich jetzt zu dem eigentlichen Thema übergehen, d. h. zu der wirklichen Ausführung von Synthesen, und ich wähle dazu einfache Beispiele.

Zunächst möchte ich die Synthese des Harnstoffs besprechen, welche dadurch von besonderer Bedeutung ist, als dieser Körper die erste organische Verbindung war, deren künstlicher Aufbau gelang. Dabei sei bemerkt, daß es Wöhler noch nicht möglich war, eine vollständige Synthese des Harnstoffes auszuführen, d. h. diesen aus den Elementen selbst aufzubauen, während ich hier gerade Wert darauf lege, Ihnen dies zeigen zu können. Allerdings dürfen Sie es nicht zu wörtlich nehmen: Zwei Rücksichten müssen mich bestimmen, diese Versuche vor Ihren Augen nur teilweise auszuführen und zwar Rücksicht auf Ihre Zeit und Ihr Wohlbefinden. Wenn ich auch hoffen darf, daß Ihr Interesse sich diesem Gegenstand zuwendet, so darf ich doch nicht vergessen, daß ich Ihre Aufmerksamkeit nicht über Gebühr für diese Dinge in Anspruch nehmen darf. Deshalb muß ich die verschiedenen Phasen des Vorgangs, die sich in Wirklichkeit nacheinander abspielen und von denen vielleicht jeder mehr als eine Stunde in Anspruch nimmt, gleichzeitig vornehmen, und ich habe deshalb, um das Resultat nichtsdestoweniger erhalten zu können, durch meinen Assistenten alle diese Versuche schon vollständig ausführen lassen, die wir nur in abgekürzter Form hier an uns vorübergehen lassen

können. Bei einigen Versuchen werde ich mich begnügen, Ihnen die nötigen Apparate zu zeigen.

Der Harnstoff ist ein Körper, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht. Wir können aber diese 4 Elemente nicht in einer Phase zu Harnstoff vereinigen. Wir beginnen damit eine Kohlen- und Stickstoff-, eine sog. Cyanverbindung herzustellen, die wir dann oxydieren (d. h. der wir Sauerstoff zuführen), während wir den Wasserstoff erst in der letzten Phase in der Form von Ammoniak hinzufügen.

Kohlenstoff und Stickstoff verbinden sich nicht ohne weiteres, sondern dies geschieht nur bei Gegenwart von Metallen, die am besten in Form von Oxyden oder kohlensauren Salzen angewandt werden. Man verfährt daher so, daß man Stickstoff oder Luft durch eine rotglühende Röhre streichen läßt, in der sich ein Gemenge von Kohlenpulver mit Pottasche (K_2CO_3) befindet. So entsteht das Cyankalium, eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Kalium.

Es handelt sich nun darum das Cyankalium, KCN, von der Kohle zu trennen, weil es sonst nicht oxydiert werden könnte, da die Kohle, welche sich selbst sehr leicht mit Sauerstoff verbindet, allen zugeführten Sauerstoff aufnehmen und die Oxydation des CNK verhindern würde. Die Trennung von der Kohle läßt sich nun sehr leicht durch Behandlung mit Wasser erreichen, welche das Cyankalium löst, während die Kohle bekanntlich unlöslich ist. Da nun aber das Cyankalium in wäßriger Lösung sehr unbeständig ist, so sehr, daß wir es aus seiner Lösung durch Abdampfen nicht wieder gewinnen können, so müssen wir einen kleinen Kunstgriff anwenden, um bei dieser Operation unser Material nicht wieder zu verlieren. Dieser Kunstgriff besteht darin, daß wir von vornherein Eisen oder Eisensalz zusetzen. Es verbindet sich dann das Eisen mit Cyankalium beim Auslaugen mit Wasser zu Eisencyankalium oder auch Ferrocyankalium. Diese Verbindung, welche in der Technik

unter dem Namen gelbes Blutlaugensalz bekannt ist, weil sie technisch aus Blut, Haut und anderen tierischen Abfällen dargestellt wird, ist außerordentlich beständig, und wir können aus der filtrierten Lösung durch Abdampfen sehr leicht dies schöne Salz gewinnen. In dieser Weise dargestellt, sehen Sie hier größere Mengen dieses Körpers. Ich werde nun durch eine einzige Reaktion Ihnen zeigen, daß wirklich diese Verbindung vorliegt. Das Blutlaugensalz wird nämlich technisch hauptsächlich auf eine blaue Farbe, das sog. Berliner Blau verarbeitet, und wir erhalten den Farbstoff auch sofort, wenn wir zu einer Lösung des Salzes Eisenchlorid setzen.

Jetzt muß die Oxydation des Blutlaugensalzes vorgenommen werden. Diese führen wir in großen Tiegeln aus, in denen wir dasselbe mit roter Mennige, mit einer Sauerstoff-Verbindung des Bleis, erhitzen. Das letztere gibt dabei sehr leicht den Sauerstoff an die Cyanverbindung ab. Wenn wir nach dem Erkalten der Schmelze mit Wasser auslaugen, so bleibt sowohl das Eisen des Blutlaugensalzes wie das zugesetzte Blei zurück, und es geht nur das oxydierte Cyankalium, das sog. cyansaure Kali in Lösung. Diese Lösung versetzen wir nun sofort mit schwefelsaurem Ammoniak, wodurch eine chemische Veränderung derart entsteht, daß sich schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak bildet. Das letztere aber verwandelt sich schon beim Eindampfen in den gleich zusammengesetzten, also isomeren Harnstoff. Das abgedampfte Produkt enthält also Harnstoff neben schwefelsaurem Kali. Die Trennung beider erreichen wir durch Alkohol, welcher nur den Harnstoff löst. So erhalten wir also reinen, aus den Elementen dargestellten Harnstoff. Sie sehen ihn hier in schönen Kristallen, die genau in dieser Weise gewonnen sind. Daß wir es hier wirklich mit Harnstoff zu tun haben, kann ich Ihnen durch 2 für den Harnstoff charakteristische Reaktionen erweisen.

1) werden selbst sehr verdünnte Lösungen durch salpetersaures Quecksilberoxyd weiß gefällt und 2) geben konz. Lösungen mit konz. Salpetersäure schöne Kristalle von salpetersaurem Harnstoff, den wir nachher noch unter dem Mikroskop mit der Zeichnung hier vergleichen können. (Fig. 1.)

In zweiter Linie zeige ich Ihnen die Synthese der Ameisensäure. Wie der Name sagt, kann diese aus den Ameisen gewonnen werden. Diese kleinen Tierchen sezernieren diese Säure und gebrauchen sie als Waffe gegen ihre Feinde, die sie damit erheblich beschädigen können. Ich habe dies Beispiel gewählt, weil Sie schon daraus entnehmen können, daß die Ameisensäure ein Produkt des tierischen Lebens ist. Sie ist zudem von Wichtigkeit als erstes Glied der Fettsäurereihe, welche für die Chemie von größter Bedeutung ist. Sie gehört zu den Körpern, aus der wieder viele andere interessante organische Verbindungen hergestellt werden können. — Die Ameisensäure ist eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und zwar enthält sie die Elemente von Kohlenoxyd und Wasser, und dies benutzen wir zu ihrer Synthese. Das Kohlenoxyd, CO, ist, wie der Name sagt, durch Vereinigung von Kohlenstoff und Sauerstoff entstanden und läßt sich in sehr mannigfacher Weise synthetisch gewinnen. So z. B. dadurch, daß man Sauerstoff über eine lange Schicht glühender Kohlen streichen läßt, oder auch indem man Kohlensäure, die man durch Verbrennung von Kohle oder durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes erhält, über

Fig. 1.

glühende Kohlen leitet oder auch so, daß das schon vorher erwähnte Blutlaugensalz, dessen Synthese wir schon besprochen haben, mit konz. Schwefelsäure erhitzt wird. Nach dieser letzten Methode ist das Kohlenoxyd in dem Gasometer dargestellt. Dieses Gas wird nun über Natronkalk, d. h. ein Gemenge von Natron und Kalk geleitet, das bis auf 250—300° erhitzt wird. Die Erhitzung geschieht in einem Bad aus Woodschem Metall, d. h. einem Metallgemisch, das schon bei 60° schmilzt und aus Wismut, Zinn, Blei und Kadmium besteht. Bei der Temperatur von etwa 260° nimmt der Natronkalk beträchtliche Mengen Kohlenoxydgas auf, was Sie schon an der Geschwindigkeit der Gasblasen vor und hinter der mit Natronkalk gefüllten Röhre erkennen. Es bildet sich dabei ameisensaures Natron. Ich habe hier solchen, schon mit Kohlenoxyd, CO, behandelten Natronkalk, und ich kann daran sehr hübsch zeigen, daß er CO aufgenommen hat. Setze ich nämlich konz. Schwefelsäure zu und erwärme, so wird das ameisensaure Salz wieder unter Bildung von CO zerlegt, welches Sie an seiner charakteristischen blauen Flamme erkennen können.

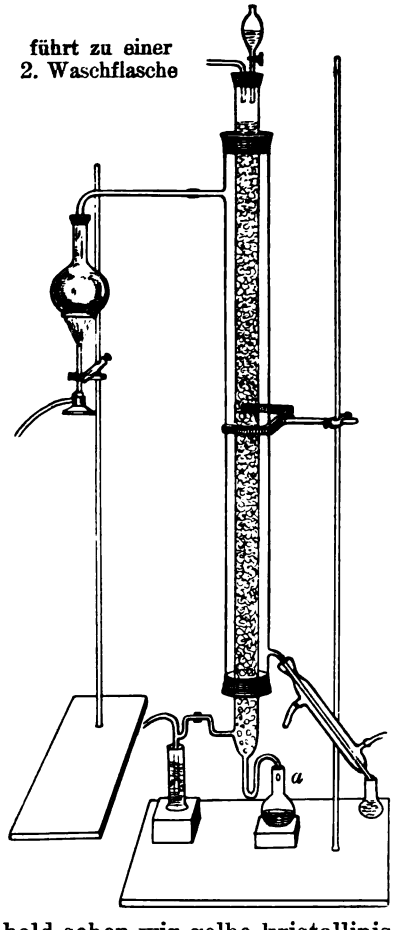
Um aber aus dem gebildeten ameisensauren Salz die Ameisensäure zu gewinnen, löst man die Masse in Wasser auf und destilliert mit verdünnter Schwefelsäure. Es geht dann mit den Wasserdämpfen Ameisensäure über, die wir natürlich so nur in verdünntem, in Wasser gelöstem Zustand erhalten. Doch können wir auch so ihre Anwesenheit leicht erkennen: zunächst bemerken wir die stark saure Reaktion, dann die stark reduzierenden Eigenschaften. Bringen wir Quecksilberoxyd hinzu, so löst sich dieses zunächst auf, beim Erwärmen aber scheidet sich Quecksilber ab, aus Silbernitrat erhalten wir beim Kochen Silber abgeschieden. — Um jeden Zweifel an der Natur dieses Destillats zu heben, habe ich daraus das Bleisalz dargestellt, das ich Ihnen hier in schönen, für diesen Körper charakteristischen Formen zeigen kann.

Als weiteres Beispiel einer Synthese wähle ich den Alkohol. Dieser Körper ist nicht nur als Genußmittel wohlbekannt, er ist einer der wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie, da er der Repräsentant einer großen Klasse von Substanzen ist, die nach ihm den Namen Alkohole erhalten haben. Die Synthese des Alkohols war ein sehr wichtiger Schritt vorwärts in der Richtung, die uns hier beschäftigt.

Bei diesem Versuch gehen wir von einem Kohlenwasserstoff aus, den man Äthylen oder ölbildendes Gas nennt und dessen Synthese ich hier beschreibe. Man stellt sich zunächst Schwefelkohlenstoff dar, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Den Dampf von Schwefelkohlenstoff läßt man dann, mit Schwefelwasserstoff gemengt, über glühendes Kupfer streichen. Das letztere verbindet sich mit dem Schwefel, während Kohlenstoff und Wasserstoff sich zu Äthylen und anderen Kohlenwasserstoffen vereinigen. Die Trennung geschieht mit Hülfe von Brom, das mit dem Äthylen eine Verbindung eingeht, die leicht zu erkennen und abzuscheiden ist. Man kann aber auch das erhaltene Gemenge direkt für den folgenden Versuch benutzen. Dieser besteht in der Vereinigung des Äthylens, resp. dieser Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure. Den Apparat zur Herstellung der Verbindung sehen Sie hier! (Fig. 2 auf S. 298.) Die innere Röhre desselben ist mit Glasperlen angefüllt, über welche von oben nach unten ein Strom von Schwefelsäure läuft, der schließlich hier unten bei *a* abtropft. Dem Schwefelsäurestrom entgegen strömt das Gas, resp. die Gase, deren nicht absorbierter Teil oben entweichen kann. Das Ganze ist auf eine Temperatur von 160° erhitzt, indem es von einer weiteren Röhre umgeben ist, welche den Dampf von Terpentinöl enthält. Hier seitlich nämlich wird Terpentinöl zum Sieden erhitzt, und der Dampf dieses Öls durchstreicht diese weite Röhre und erhitzt so den ganzen

Raum auf die Temperatur des siedenden Terpentins, die etwa 160° ist. Unter diesen Umständen verbinden sich Äthylen und Schwefelsäure zu der sog. Äthylschwefelsäure, welche hier bei *a* mit Schwefelsäure gemengt heruntertropft. Ich brauche dieses nur in Wasser zu bringen und zu destillieren, um Alkohol herzustellen. Wenn wir nur die ersten Anteile des Destillats auffangen, so erhalten wir schon eine ziemlich alkoholreiche Flüssigkeit, die allerdings aber noch Wasser enthält. Man kann durch Zufügen von Kaliumkarbonat K_2CO_3 daraus den reinen Alkohol abscheiden. Wir können aber auch in der verdünnten Lösung den Alkohol nachweisen, indem wir etwas Jod und Kaliumkarbonat zusetzen und dann erwärmen. Die Flüssigkeit wird dann gelb, nimmt einen eigentümlichen Geruch nach Safran an, und bald sehen wir gelbe kristallinisch glänzende Blättchen von Jodoform sich abscheiden. Wir können aber auch den Alkohol in seiner wäßrigen Lösung dadurch erkennen, daß wir etwas verdünnte Natronlauge und das Chlorid der Benzoësäure sog. Benzoylchlorid zusetzen, das als Öl unten am

Fig. 2.



Boden bleibt. Wenn wir nun gelinde erwärmen, so verschwindet dieses Öl nach und nach, und die Flüssigkeit zeigt den Geruch des Benzoëäthers an, denselben Geruch, wie ihn dieses Präparat von Benzoëäther zeigt.

Berthelot, dem wir diese Synthese des Alkohols, aber auch die der Ameisensäure und vieler anderer wichtiger Körper verdanken, beschäftigte sich um die Mitte des vorigen Jahrhunderts ganz systematisch mit der Synthese und hob die Wichtigkeit derselben für den Fortschritt der Chemie hervor. Seit jener Zeit haben alle Chemiker, mehr oder weniger, sich mit solchen Fragen beschäftigt, und bis zum Ende des Jahrhunderts waren alle einfachen chemischen Verbindungen der Synthese zugänglich. Unter den komplizierteren Stoffen waren ganze Gruppen in ihrer Konstitution noch nicht genügend aufgeklärt und daher auch noch nicht synthetisch hergestellt. Dahin gehört die ganze Gruppe der Kohlehydrate, also auch die des Zuckers, die der Harnsäure mit ihren zahlreichen Abkömmlingen, die sog. Purinverbindungen, dann die Terpene, die Alkaloide und die Eiweißkörper. Aber auch diese Schwierigkeiten sind zum größten Teil überwunden, so daß schon die meisten dieser Gruppen der Synthese zugänglich sind, von anderen Gruppen wenigstens einzelne Verbindungen, und selbst die Eiweißkörper sind ihrer Konstitution nach bekannt, so daß ihre Synthese nur noch eine Frage der Zeit ist.

Sie werden wohl kaum den Wunsch haben, daß ich Ihnen von allen diesen Untersuchungen berichte. Dazu müßte ich Ihre Zeit und Aufmerksamkeit stundenlang in Anspruch nehmen. Doch möchte ich mir gestatten, von einer dieser erfolgreichen Untersuchungen zu sprechen und zwar wähle ich dazu die Synthese der Zucker.

Die ersten Schritte dazu tat schon vor etwa 40 Jahren ein russischer Chemiker Buttlerow, dessen ich mich noch sehr genau erinnere. Er ging von einer Verbindung aus,

die in nahem Zusammenhang mit der schon erwähnten Ameisensäure steht und sehr leicht aus den Elementen hergestellt werden kann. Offenbar wollte er daraus den Aldehyd dieser Säure, damals noch unbekannt, gewinnen, während bei den meisten, der Ameisensäure ähnlichen Säuren diese Aldehyde sehr leicht gewonnen werden können und Substanzen sind, die weniger Sauerstoff als die Säuren enthalten, also oft durch sog. Reduktion der letzteren entstehen.

Um sein Ziel zu erreichen, behandelte Buttlerow eine Verbindung, Methylenjodür genannt und also jodhaltig, mit Alkalien um das Jod durch Sauerstoff zu ersetzen, wodurch eine die Zusammensetzung des Aldehyd besitzende Verbindung gebildet werden mußte. Dies geschah auch in der Tat, allein kein Chemiker und nicht einmal der Entdecker selbst sahen diese Substanz als den gesuchten Aldehyd an. Soweit war unsere Wissenschaft schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts vorgedrungen, um sich ein Bild von den sog. physikalischen Eigenschaften des allerdings unbekannten Aldehyds machen zu können. Darnach mußte der Aldehyd ein Gas oder eine sehr niedrig siedende Flüssigkeit sein und ganz andere Eigenschaften haben, als die von Buttlerow erhaltene Verbindung, welche fest und sehr schwer, d. h. erst bei hoher Temperatur in Dampfform überzuführen war. Merkwürdigerweise aber hatte diese neue Verbindung einen deutlichen süßen Geschmack. Ich sage absichtlich „merkwürdig“, denn die Zucker, an die man unwillkürlich denkt, wenn man von süßem Geschmack hört oder ihn gar empfindet, haben auch die Zusammensetzung des Ameisenaldehyds — sie sind mit diesem isomer, d. h. sie haben dieselbe Zusammensetzung, aber andre Eigenschaften. Und zwar glaubte man Polymerie annehmen zu sollen, d. h. selbst das kleinste Teilchen, das Molekül hatte dasselbe Zusammensetzungsverhältnis wie der Ameisenaldehyd, enthielt aber von jedem

Element die n-fache Menge[1]). So kam man dazu, auch den von Buttlerow entdeckten Körper als eine Art Zucker zu betrachten. Man durfte dies umso eher, als man schon eine große Zahl Zuckerarten kannte, von denen Sie auch einen und zwar den wichtigsten kennen dürften, den in den Weintrauben enthaltenen Traubenzucker. Andere Ihnen bekannte Zuckerarten, wie Rohr- und Milchzucker, haben eine etwas andre, aber dem Traubenzucker nahestehende Zusammensetzung. Das von Buttlerow entdeckte Trimethylenoxyd war also auch ein Zucker, aber mit keinen der früher bekannten Formen zu identifizieren. Letzteres war überhaupt schwer möglich, da dieselben schwer rein zu erhalten und ihrer großen Ähnlichkeit und Mangel an charakteristischen Eigenschaften wegen, sehr schwer zu unterscheiden waren.

Da entdeckte E. Fischer in den siebenziger Jahren das Phenylhydrazin[2]) und fand, daß dieses ähnlich wie andere stickstoffhaltige, von V. Meyer kurz vorher entdeckte, Körper, mit Aldehyden, Ketonen sehr charakteristische Verbindungen liefert. Da nun aber auch die Zucker als Aldehyde, resp. Ketone aufgefasst werden können, so war es fast selbstverständlich, daß die Hydrazine mit den Zuckern Verbindungen eingehen. So wurden die Osazone erhalten, die durch ihren Schmelzpunkt usw. sehr leicht erkennbar und voneinander zu unterscheiden sind.

Selbstverständlich beschäftigte sich Fischer mit diesen Verbindungen eingehend und vergaß dabei auch nicht die bei dem Trimethylenoxyd entstehende Phenylhydrazinverbindung. Die letztere war nicht identisch mit einer vorherbekannten, allein sie ließ sich sehr bald als ein Gemenge

---

[1]) S. Vortrag 2 S. 45.

[2]) Der Name, der Ihnen sehr fremdartig klingen mag, war den Chemikern sehr verständlich abgeleitet. Er sollte daran erinnern, daß der wichtigste darin enthaltene Bestandteil der Stickstoff (azot) sei.

mehrerer solcher Körper erkennen, die sich verhältnismäßig leicht trennen ließen.

Darunter war auch eine Substanz, die identisch war mit einer bekannten Phenylhydrazinverbindung eines wenig studierten und bekannten Zuckers. Die Isolierung desselben gelang auch bald — allein nun kam es darauf an, daraus einen der wichtigen und allgemein bekannten Zucker z. B. den Traubenzucker oder den Rohrzucker herzustellen. Und das war eine schwierige und etwas anders geartete Aufgabe. Die verschiedenen Zucker sind isomer und gehören zu den in dem Vortrag IV behandelten Verbindungen, d. h. sie sind stereomer und unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der vorhandenen Atome. Es kommen für die Umwandlung derselben, ebenso wie für die Verwandlung von optisch inaktiven in solche, die die Ebene des polarisierten Lichtes ablenken, Methoden in Betracht, welche im vierten Vortrag behandelt sind. Namentlich ist es die zweite Methode (S. 84), d. h. die Spaltung durch Alkaloide, die verhältnismäßig leicht zum Ziele führt, allerdings müssen dazu Säuren angewendet werden, welche durch Oxydation jener Zucker entstehen. So erhält man z. B. die rechts- und die linksdrehende Mannonsäure, aus der durch Reduktion ein sehr wichtiger, wenn auch Ihnen vielleicht unbekannten Zucker, die Mannose, gebildet wird. Man kann aber auch die optisch aktiven Mannonsäuren durch vorsichtiges Erwärmen in einem Lösungsmittel in die Glykonsäuren, diese durch Reduktion in die Glykosen umwandeln, von denen die, die Ebene des polarisierten Lichts rechtsdrehende, identisch ist mit dem Traubenzucker.

Wenn man überlegt, wie weit man noch vor wenigen Jahrzehnten von der Stellung und Lösung solcher Aufgaben entfernt war, so erkennt man die Riesenfortschritte der Naturwissenschaft.

Über einige neuere chemisch-technische Entdeckungen.

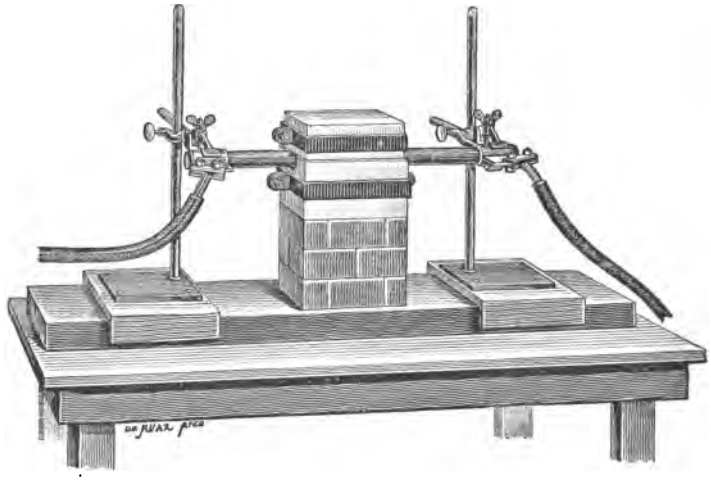
Vortrag,
gehalten im wissenschaftlichen Kränzchen Breslau 1907.

Bisher habe ich die Abende, an denen ich das Vergnügen hatte, Ihnen Vorträge zu halten, benutzt, um Ihnen wichtige Abschnitte der reinen oder physikalischen Chemie vorzutragen. Heute wollte ich mir erlauben, Ihnen von einigen wichtigen Fortschritten der technischen Chemie zu sprechen. Ich habe dabei eine Auswahl aus dem großen hierhergehörigen Material treffen müssen, wobei ich durchaus nicht das Wichtigste gewählt habe, d. h. nicht die großen Fortschritte aus der Soda- und Schwefelsäurefabrikation, die sich zu einem Vortrag vor einem solchen Publikum weniger eignen, sondern ich habe einige technische Entdeckungen zusammengestellt, für die ich hoffe, bei Ihnen Interesse und Verständnis zu finden, und die durch Demonstrationen verhältnismäßig leicht zugänglich gemacht werden können.

Ich zeige Ihnen zunächst einen elektrischen Ofen, wie er im Laboratorium benutzt wird und zuerst von Moissan angegeben wurde. (Fig. 1 S. 306). Die technischen Öfen sind etwas anders gebaut, wesentlich größer, aber das Prinzip ist dasselbe. Dieses besteht darin, daß man die hohe Temperatur des elektrischen Bogenlichts verwertet, wodurch man Temperaturen bis 3000° und mehr erreichen kann. — Zur Realisierung vieler chemischen Reaktionen läßt sich dieser Ofen verwerten. Ich möchte hier Ihre Aufmerksamkeit auf die Gewinnung von Kohlenstoffverbindungen lenken, auf die sog. Carbide. Die Kohle ist bei hoher

Temperatur ein starkes Reduktionsmittel, indem sie vielen Oxyden den Sauerstoff entzieht, wobei zunächst das mit dem Sauerstoff verbundene Element entsteht, welches sich aber eventuell mit der Kohle zu einem Carbid vereinigt. So hat ein amerikanischer Ingenieur Acheson zuerst das Carborundum, eine Verbindung von Silicium mit Kohlenstoff, aus Sand und Kohle hergestellt, das als Schleifmittel Verwendung findet. Viel wichtiger ist das

Fig. 1.



Calciumcarbid, das schon Wöhler in Händen hatte, aber zuerst von Moissan in größerem Maßstab hergestellt wurde. Ich zeige hier seine Darstellung. Ganz ähnlich geschieht die Gewinnung im Großen, nämlich durch Glühen von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen. Seine Verwendung lag früher ausschließlich in der Herstellung von Acetylen, das bekanntlich in der Beleuchtungstechnik eine große Rolle spielt. Es entsteht aus dem Calciumcarbid einfach durch Zusatz von Wasser. Bei der Verbrennung unter gewöhnlichen Verhältnissen liefert es ein stark rußendes

unbrauchbares Licht. Durch Konstruktion besonderer Brenner kann man aber eine sehr helle, glänzende, nicht rußende Flamme erzielen.

Dieses Calciumcarbid CaC_2 hat vor einigen Jahren durch die Bemühungen der Herren Franck und Caro eine weitere sehr wichtige Verwendung gefunden, indem diese Forscher zeigten, daß dasselbe Stickstoff zurückzuhalten vermag. So entsteht das Calciumcyanamid, das direkt als Düngemittel statt Ammoniak- oder salpetersauren Salzen benutzt werden kann. Auch zur Gewinnung von Ammoniak kann es Verwendung finden. Seine Herstellung bedeutet demnach einen großen Fortschritt für die Landwirtschaft, da man bisher den Luftstickstoff nicht direkt, wenigstens in großem Maßstab, den Pflanzen zuführen konnte.

Ganz neuerdings aber ist noch eine Anwendung des Calciumcarbids aufgefunden worden und zwar auch wieder von Herrn Franck: die Herstellung von reinem Wasserstoff, für welchen jetzt durch die lenkbaren Luftschiffe ein großes Bedürfnis vorliegt. Diese Wasserstoffgewinnung soll aus Wassergas geschehen, dem man die neben Wasserstoff vorhandenen Gase durch Calciumcarbid entzieht. Ich gehe daher zunächst auf das Wassergas ein, das auch erst im letzten Jahrzehnt zu einer größeren technischen Bedeutung gelangt ist.

Wenn man die latente Energie der Kohle zu Heizzwecken verwenden will, so kann man die Kohle direkt verbrennen, was, wie Sie wissen, vielfach geschieht. Wo es sich aber um Beleuchtung handelt oder auch, wenn es sich um Heizung handelt an Orten, wo man keine Kohle verbrennen kann oder will, dann stellt man aus der Kohle ein Gas dar, das an die betreffenden Orte geleitet werden kann. Ihnen Allen ist die Herstellung des sogenannten Leuchtgases bekannt. Sie wissen, daß dasselbe

durch sogenannte trockne Destillation aus der Kohle gewonnen wird. Das Leuchtgas enthält aber nur einen sehr kleinen Teil der Wärmeenergie der Kohle, außerdem gibt es nur eine sehr schwach leuchtende Flamme, die neben der des Acetylens fast verschwindet und die uns nur noch bei Benutzung des Auerstrumpfs als Leuchtmittel genügt. Es ist aber nicht nur der Auerstrumpf, der dem Leuchtgas eine dauernde Verwendung sichert, es sind auch die unentbehrlichen Nebenprodukte des Leuchtgases, Koks und Teer, die wir in anderer Weise vorläufig nicht gewinnen können und die in ähnlicher Weise wirken.

Daneben aber kommen auch andere Methoden in Betracht, die Energie der Kohle für Heiz- und Leuchtzwecke nutzbar zu machen. Die wichtigste davon ist die Herstellung des Wassergases. Diese geschieht jetzt so, daß man über erhitzte Kohle abwechselnd Luft und Wasserdampf leitet. Die Luft verbrennt die Kohle zu Kohlensäure, welche neben dem in der Luft vorhandenen Stickstoff entweicht. Da diese bei dem Prozeß hoch erhitzt werden, ehe sie entweichen, so führen sie einen Teil der durch die Verbrennung entstandenen Wärme fort. Das ist aber nur etwa $^1/_3$ der ganzen Wärmemenge, so daß $^2/_3$ zur Erhitzung der Kohle und dadurch zur Bildung des Wassergases nutzbar gemacht werden können. Man stellt, nachdem etwa 1 Minute Luft über die Kohle geleitet ist, ein Ventil um und leitet jetzt Wasserdampf über die glühende Kohle. Dadurch entstehen Kohlenoxyd CO und Wasserstoff H_2, und dieses Gemenge nennt man Wassergas. Dieser Prozeß geht unter Wärmeverbrauch vor sich, die Kohlen kühlen sich ab, indem die verbrauchte Energie in das Wassergas übergeht. Nach 5—7 Minuten ist die Kohle soweit abgekühlt, daß man nun wieder Luft darüber leiten muß usw.

Das Wassergas verbrennt unter Erzeugung einer hohen Temperatur. Es kann daher zu allen möglichen

Heizzwecken, namentlich da, wo es sich um Heizung durch Gase handelt, also bei den sogenannten Generatoröfen, wie bei der Glasfabrikation, bei dem Martinstahl, bei der Porzellanfabrikation usw., dann aber auch zu Leuchtzwecken benutzt werden, indem man es dem Leuchtgas beimengt, was in sehr vielen Städten geschieht oder indem man es mit dem Auerstrumpf verbrennt. Kurz, das Wassergas spielt jetzt schon eine sehr große Rolle, die aber noch wesentlich zunehmen wird, namentlich auch wenn diese Entdeckung, die erst seit kurzer Zeit bekannt ist, sich bewähren sollte. Ich meine die Gewinnung von reinem Wasserstoff. Dazu soll man nach Franck, dem wir diesen Fortschritt verdanken, das Wassergas nur über schwach erwärmtes Calciumcarbid, von dem ich vorhin sprach, leiten. Dieses nimmt nicht nur das Kohlenoxyd und die Kohlensäure unter Bildung von Graphit auf, sondern auch den stets vorhandenen Sauerstoff und Stickstoff, so daß etwa 99procentiger Wasserstoff übrig bleibt.

Wenn ich damit dieses Gebiet verlasse, so möchte ich mich noch kurz einem anderen zuwenden, welches diesem insofern verwandt ist, als es sich auch um die Herstellung und Verwertung hoher Temperaturen handelt. Ich möchte von der sogenannten Thermoindustrie, einem Verfahren das Goldschmidt eingeführt hat, sprechen.

Dasselbe beruht auf der hohen Verbrennungswärme des Aluminiums und das damit im Zusammenhang stehende große Verbindungsbestreben desselben mit Sauerstoff, das sich allerdings erst bei hoher Temperatur geltend macht, dann aber so groß ist, daß fast allen Metalloxyden der Sauerstoff entzogen wird und das Metall entsteht und zwar, wenigstens in manchen Fällen, in früher nicht gekannter Reinheit. Vor allem handelt es sich dabei um die Herstellung der zum Versuch nötigen Temperatur,

welche durch die sogenannten Zündkirschen erreicht wird. Das sind Kugeln, die aus einem Gemenge von Bariumperoxyd und Aluminium bestehen und welche durch ein in Brand gesetztes Magnesiumband an einer Stelle stark erhitzt werden. Nun wirken dort Bariumsuperoxyd und Aluminium aufeinander ein, wobei sofort so viel Wärme frei wird, daß die ganze Zündkirsche glühend wird und ihre hohe Temperatur auf die darunterliegende Masse, die aus gewissen Metalloxyden, die mit Aluminiumpulver gemengt sind, besteht. Nun beginnt auch hier die reduzierende Wirkung des Aluminium und in wenigen Augenblicken ist die ganze Masse weißglühend, wie Sie an dem eisernen Bolzen, den ich hier hereingesteckt habe, erkennen. Das Verfahren wird vielfach angewandt, z. B. um im Freien, wo keine Öfen sind, rasch hohe Temperaturen, glühende Nieten herzustellen usw. Ich zeige Ihnen einige der so dargestellten Metalle.

Zum Schluß komme ich noch auf einen nahverwandten Gegenstand, auf die Herstellung krystallisirter Tonerde, des Korunds und des Rubins.

Das Verfahren, nach dem gearbeitet wird, kennt man nicht genau, doch ist die Sache im Prinzip vollständig klar. Man benutzt die hohe Temperatur des elektrischen Ofens oder des Thermitverfahrens (s. o.), um Tonerde zu schmelzen. Beim Erkalten findet man immer Partien, die durchsichtig und kristallinisch, also Korund sind. Setzt man bichromsaures Kali in kleinen Mengen hinzu, so entsteht Rubin. Die Herstellung des Saphirs ist noch nicht gelungen, jedenfalls entsteht er nicht durch Zusatz von kleinen Mengen von Kobaltsalzen, von denen man früher glaubte, daß sie die blaue Färbung bedingen. Jetzt ist man zu der Ansicht gelangt, daß die Färbung durch Titanverbindungen entsteht. Natürlich sind dabei sehr viele Details zu beobachten, auf die ich aber nicht eingehe, da ich sie nicht genau kenne. Doch wollte ich Ihnen hier

einige künstliche Steine zeigen, die durchaus den Vergleich mit den natürlichen Rubinen vertragen. Die Juweliere versuchen zwar den alten Preis für die natürlichen Steine beizubehalten und nennen die künstlichen — reconstitués —, doch können sie keine Unterschiede zwischen beiden angeben als höchstens den, daß die künstlichen Steine weniger Fehler haben als die natürlichen.

Theorie der Lösungen.

Vortrag,
gehalten im wissenschaftlichen Kränzchen 1909,
dann umgearbeitet und vervollständigt.

Übergießt man Salz oder Zucker mit Wasser, so wird nach kurzem Stehen, schneller beim Rühren, der feste Stoff verschwunden sein — man sagt dann, er hat sich in dem Wasser aufgelöst. Verschwunden ist das Salz oder der Zucker aber nicht, denn wenn man die Lösung stehen läßt, so verdunstet das Wasser und das Salz resp. der Zucker bleibt zurück. Durch Einführung des Begriffs Lösung ist eine Bezeichnung, aber keine Erklärung gewonnen. Diskussionen über die Frage, was aus dem Zucker resp. Salz geworden ist, finden wir schon im Altertum und im Mittelalter. Namentlich handelte es sich darum, ob wir in der Lösung eine mechanische Mengung oder eine chemische Verbindung sehen sollen. Eine wirkliche Bedeutung gewann diese Frage erst, als man genau wußte, was man unter einer chemischen Verbindung zu verstehen habe, also erst nach den Diskussionen zwischen Berthollet und Proust und den großen Entdeckungen von Dalton, d. h. am Ende des 18. und zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Berthollet behauptete noch, daß Verbindungen nach allen denkbaren Verhältnissen der Komponenten möglich seien, während sein Gegner Proust dies bestritt und als chemische Verbindungen nur diejenigen Substanzen gelten ließ, welche ihre Bestandteile in ganz bestimmten Verhältnissen enthielten und daher auch ganz bestimmte, von der Art der Herstellung unabhängige Eigenschaften besaßen. Etwa 10 bis 20 Jahre später hat dann Dalton das sog. Gesetz

der multiplen Proportionen gefunden, wonach sich die Elemente nur in ganz bestimmten Verhältnissen, resp. in ganzen Multiplen derselben verbinden können. So besteht das Wasser aus 1 T. Wasserstoff und 8 T. Sauerstoff, während eine zweite Verbindung dieser Elemente das Wasserstoffsuperoxyd auf 1 T. Wasserstoff, 16 T. Sauerstoff = 2.8 T. Sauerstoff enthält. Namentlich läßt sich dieses Gesetz an den Stickstoff-Sauerstoffverbindungen kontrollieren. Hier kennen wir Stoffe, die auf dieselbe Menge 28 T. Stickstoff, 16, 32, 48, 64 und 80 T. Sauerstoff enthalten.

Auf die Lösungen kann dieses Gesetz nicht angewendet werden, woraus folgt, daß diese nicht zu den chemischen Verbindungen gerechnet werden können. Andererseits versteht man unter physikalischen Gemengen Substanzen, deren Bestandteile in jedem beliebigen Verhältnis zueinander stehen. So läßt sich Sand und Glas oder Salz und Zucker in jedem Verhältnis mischen. Auch dies ist bei Lösungen meist nicht der Fall. Fast immer erreicht man eine Grenze, über die man nicht hinweg kommt, und nur in seltenen Fällen ist eine Auflösung in jedem Verhältnis möglich, so z. B. bei Alkohol und Wasser. Ferner lassen sich die Bestandteile eines Gemenges fast immer ohne weiteres mit bloßem Auge oder unter dem Mikroskop erkennen und fast immer mechanisch trennen. Auch das ist bei Lösungen nicht möglich — man muß erst das Lösungsmittel in irgend einer Weise entfernen, z. B. durch Verdunsten oder Verdampfen, wo dann oft der gelöste Körper, wenn er nämlich weniger flüchtig ist, als das Lösungsmittel, zurückbleibt, oder man muß andere Kunstgriffe anwenden, um das Ziel zu erreichen, z. B. zur Gewinnung des letzten Zuckerrestes in der Melasse: Osmose oder das sog. Strontianverfahren usw. Deshalb kann man die Lösungen auch nicht zu den Gemengen rechnen. Man betrachtete sie lange Zeit als chemische Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen (eigent-

lich eine contradictio in adjecto), die aber meist einen bestimmten Grenzwert haben. So können sich z. B. nur etwa 30 Teile Kochsalz in 100 Teilen Wasser lösen, Setzt man mehr hinzu, so bleibt dieses auf dem Boden ungelöst. In diesem Sinne spricht man von Bodenkörpern und von gesättigter Lösung. Letztere ist dann vorhanden, sobald nach gehörigem Rühren oder Schütteln, sich ein Bodenkörper bildet. Die Lösung heißt dann gesättigt, und in einer solchen haben wir das Maximum des zu lösenden Körpers, und dieses bestimmt die Löslichkeit. Diese ist abhängig von der Temperatur und zwar nimmt sie im allgemeinen mit der Temperatur zu.

Die Lösungen nehmen also eine Ausnahmestellung ein, sie gehören weder zu den chemischen Verbindungen noch zu den Gemengen, sie bilden eine dritte Form für das Vorkommen der Materie und waren durch keinerlei Beziehungen mit jenen verknüpft, wie man überhaupt bis zum Ende des 18. Jahrhunderts keine Gesetzmäßigkeiten kannte, die auf sie anzuwenden möglich war.

In jener Zeit aber wurde eine solche gefunden und zwar durch Blagden, einem nahen Freunde des berühmten und schon oben als Begründer des Gesetzes der multiplen Proportionen erwähnten Dalton. Jener nämlich bestimmte die Schmelzpunkte von Flüssigkeiten und Lösungen und fand, daß die ersteren immer erniedrigt wurden, sobald irgend welche Körper in den Flüssigkeiten gelöst waren. So schmilzt Wasser z. B. bei 0°, oder besser, bei der von uns benutzten Temperaturskala ist der Punkt, bei welchem das Eis zu Wasser wird, oder auch Wasser zu Eis erstarrt, als 0° bezeichnet. Löst man in dem Wasser Salz auf, so schmilzt die Lösung unter 0°, was Sie oft im Winter beobachten können. Ist z. B. die Lufttemperatur etwas unter 0°, so ist das Wasser auf der Straße, also auch auf den Schienen der elektrischen Bahn zu Eis erstarrt, wodurch das Fahren sehr erschwert, event. ganz

verhindert wird. Streut man Salz, so löst sich dieses in dem Eis und die Lösung schmilzt. Die Differenz der Temperatur, bei der das reine Lösungsmittel und die Lösung schmilzt, nennt man die Schmelzpunktserniedrigung, und diese wächst mit der Menge des gelösten Körpers, und zwar proportional derselben. So ist diese beim Auflösen von 1 Teil Salz in 100 Teilen Wasser halb so groß, als beim Lösen von 2 Teilen Salz usw.

Diese wichtige Untersuchung geriet aber ganz in Vergessenheit, so daß etwa 70—80 Jahre später Rüdorf, ein Schüler von Magnus, in einer sehr umfangreichen Arbeit diese Gesetzmäßigkeit von neuem konstatieren konnte, und zwar für eine sehr große Zahl von Lösungsmitteln und gelösten Körpern. Wieder 10 Jahre später 1871 hat sich De Coppet mit diesen Dingen befaßt. Er bestätigte die oben angeführte Regel bei wässerigen Lösungen und erinnerte daran, daß nicht Rüdorf sondern Blagden dieselben entdeckt habe. Dann aber geht er einen wesentlichen Schritt weiter, indem er Gesetzmäßigkeiten sucht und findet zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen bei Lösungen mit denselben Lösungsmitteln, aber verschiedenen in Lösung befindlichen Stoffen. Bei gleichen Mengen zeigen dieselben sehr verschiedene Gefrierpunktserniedrigungen, dagegen die gleichen, wenn die gleiche Zahl Moleküle in Lösung sind.

Der Begriff Molekül ist schon 1811 von Avogadro eingeführt worden, aber erst seit 1848/50 ist durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen seitens Laurent, Gerhardt und Williamson die Wichtigkeit desselben für die Chemie erkannt und dann allgemein anerkannt worden. Freilich konnte man damals die Molekulargröße eines Stoffes nur im Dampf- oder Gaszustand mit Sicherheit bestimmen und zwar mit Hilfe von Avogadros Hypothese, wonach in gleichen Volumen der Gase eine gleiche Zahl von Molekülen vorhanden ist, vorausgesetzt,

daß Temperatur und Druck dieselben sind. Dies ließ sich bis auf einige Ausnahmen, auf die ich noch zurückkommen werde, allgemein durchführen, d. h. man erhielt Werte, die auch der Chemiker von seinem Standpunkt aus als richtig anerkennen mußte. Man brauchte nur die Dampfdichten zu bestimmen und konnte daraus die diesen proportionalen Molekulargewichte feststellen. Durch die Untersuchungen De Coppets kam jetzt eine zweite Methode hinzu, besonders wichtig, weil sie gerade für feste Körper der Anwendung fähig war: Lösungen mit gleichen Gefrierpunktserniedrigungen mußten die gelösten Körper im Verhältnis der Molekulargewichte enthalten. Dadurch wurde es in sehr vielen Fällen möglich, die Molekulargrößen zu bestimmen, wozu früher kein Weg vorhanden war. Man machte aber wenig oder keinen Gebrauch davon, weil die theoretische Deutung fehlte, d. h. weil man den Zusammenhang zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Molekulargröße nicht verstand, und weil sehr viele Ausnahmen von dieser Gesetzmäßigkeit aufgefunden worden waren, ebenso wie bei Avogadros Regel.

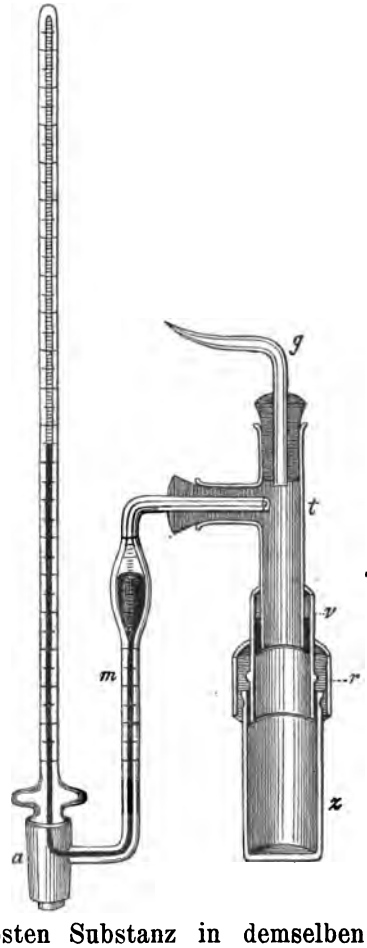
Ich komme jetzt auf die Arbeiten Raoults in Grenoble zu sprechen, die sich durch Jahrzehnte fortziehen und seine Lebensarbeit bedeuten. Raoult konnte nicht nur alle Resultate De Coppets bestätigen und erweitern, indem er auch andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Benzol usw. anwandte, während vorher nur Wasser als solches gewählt worden war. Er konnte auch eine große Zahl organischer Körper hinsichtlich ihrer Gefrierpunktserniedrigung untersuchen, die den De Coppet'schen Satz bestätigten, während die wässerigen Lösungen von Salzen, Säuren und Gasen Ausnahmen bildeten. Raoult hat außerdem die Siedepunkte und Dampfdrucke von Lösungen untersucht, wobei er ähnliche Regelmäßigkeiten fand, d. h. die Dampfdrucke von Flüssigkeiten werden, wenn sie als Lösungsmittel benutzt

werden, erniedrigt, die Siedepunkte also erhöht, und zwar gelten für sie dieselben Regelmäßigkeiten und dieselben Ausnahmen, wie beim Gefrierpunkt, d. h. Lösungen mit den gleichen Lösungsmitteln und verschiedenen gelösten Körpern zeigen vielfach dieselbe Siedepunktserhöhung, wenn sie gleiche Molekülzahl in demselben Volum enthalten. Durch diese Untersuchungen war eine gewisse Analogie zwischen Lösungen einerseits und Gasen andrerseits hergestellt, aber noch fehlte, um eine vollständige Analogie zu erreichen, bei den letzteren etwas, was bei den Gasen eine so große Rolle spielt, der Druck, für den man bei den Lösungen kein Analogon besaß. Doch auch diese Lücke sollte bald ausgefüllt werden. Die ersten Schritte dazu gingen von hier aus.

Der Weinhändler M. Traube hatte offenbar wie sein Bruder, der berühmte Arzt, ein großes Talent für naturwissenschaftliche Forschungen, was er schon in mehreren Untersuchungen dargetan hatte. U. a. hatte er sich mit dem Druck beschäftigt, den Pflanzenzellen oder besser, deren Membran, auszuhalten imstande sind, und er versuchte diesen nachzuahmen. So kam er zur Entdeckung der semipermeablen, oder halbdurchlässige Wände, d. h. solcher Wände, die wohl Wasser oder anderen Lösungsmitteln den Durchgang gestatten, aber nicht den darin gelösten Körpern, wie Salzen, Zucker u. dgl. Er erreichte dies dadurch, daß er in poröse Platten von Ton, Gips usw. amorphe Niederschläge einlagerte, z. B. solche von Ferrocyankupfer, was er dadurch ermöglichte, daß er die Platten zuerst in eine Kupferlösung und dann in eine solche von Ferrocyankalium brachte, so daß die Niederschläge sich in den Poren des Gipses oder des Tons bildeten. Diese Platten konnten dann ebenso wie die Zellwände sehr hohe Drucke aushalten. Schlossen sie z. B. das eine Ende einer nach oben offenen Glasröhre und füllte man in die letztere irgend eine Lösung, z. B. Zucker-

lösung und setzte sie dann in Wasser, so diffundierte Wasser hinein und der Druck wurde offenbar. Diese Versuche wurden von dem Botaniker Pfeffer fortgesetzt, der beabsichtigte diese Drucke zu messen. Derselbe benutzte kleine Toncylinder, die er zunächst mit halbdurchlässigem Membran bekleidete, dann durch Siegellack mit einem oben offenen Glasrohr *g* verband, das ein seitlich eingeschmolzenes Rohr besaß. Letzteres war mit einem mit Quecksilber teilweise gefüllten U-förmigen Manometer verbunden. Füllte er nun in diese Cylinder durch das Rohr *g* eine Lösung, schmolz dann das Rohr zu und setzte die Cylinder in reines Wasser, so stieg das Quelksilber langsam in die Höhe und ward erst nach Tagen constant. Dann konnte der Druck durch die Steighöhe des Quecksilbers bestimmt werden. Dieser Druck ergab sich der Konzentration proportional, d. h. er wurde doppelt so groß, sobald die Anzahl der Moleküle der gelösten Substanz in demselben Volum die doppelte war, ferner war er der absoluten Temperatur proportional, d. h. der Temperatur vom absoluten Nullpunkt gezählt, die 273° unter dem gewöhnlichen Null-

Fig. 1.



punkt liegt. Freilich gelten diese Sätze nur für ganz verdünnte Lösungen, für diese aber zeigt der Druck, unter dem Namen osmotischer Druck, die obenerwähnten Beziehungen.

Damit war nun alles vorbereitet, es handelte sich nur um einen Schritt, der aber nicht einfach war, sondern einen Mann von genialer Veranlagung bedurfte. Dieser Mann war van 't Hoff. Derselbe zeigte nämlich, daß der osmotische Druck bei verdünnten Lösungen dieselbe Rolle spielt, wie der Gasdruck bei den Gasen. Er konnte dies dadurch beweisen, daß er den von Pfeffer für eine gewisse Zuckerlösung erhaltenen Druck mit dem identisch fand, den man bei der Annahme findet, daß der Zucker ein Gas sei, das denselben Raum einnimmt und dieselbe Temperatur hat, wie jene Lösung. Damit war die Frage geklärt, die Schwierigkeit gehoben. Man mußte annehmen, daß eine verdünnte Lösung wie ein Gas konstituiert sei, die Moleküle des gelösten Körpers den Gasmolekülen entsprechen, und die Lösung nur den Raum darstellt, in dem die Moleküle sich bewegen, ohne daß sie durch die Moleküle des Lösungsmittels gehindert werden, so daß sie sich bewegen wie die Moleküle eines Gases im luftleeren Raum.

Freilich fand diese Übereinstimmung nur bei gewissen Stoffen statt, und zwar bei Lösungen von organischen Stoffen in Wasser oder anderen Lösungsmitteln, bei Salzen, Säuren und Basen dagegen war die Gefrierpunktserniedrigung in wässerigen Lösungen event. die doppelte oder dreifache oder näherte sich wenigstens solchen Werten. Diese Ausnahmen waren selbstverständlich für den Zweck, zu dem man diese Gefrierpunktserniedrigungen brauchen wollte, besonders störend, da man nie wissen konnte, ob das Resultat der Beobachtung der wirklichen Molekulargröße oder der doppelten resp. vielfachen derselben entsprach. Der Grund für dieses ganz verschiedene Verhalten der Körper ließ sich absolut nicht einsehen, und dies mußte natürlich

einer allgemeinen Zustimmung zu der van 't Hoff'schen Hypothese über die Lösungen Eintrag tun.

Doch bald (1 Jahr später) erschien auch hier der Retter aus der Not. Ein junger, damals noch kaum bekannter Chemiker, ein Schüler van 't Hoffs, zeigte, wie auch diese Schwierigkeit überwunden werden kann.

Arrhenius schlug vor, hier denselben Weg zu wählen, den Kekulé, Cannizzaro und Kopp betreten hatten, als es sich darum handelte, die Ausnahmen von der Avogadro'schen Regel zu erklären. Sie behaupteten eben, daß alle die Stoffe, deren Dampfdichte zu klein gefunden wurden, so daß man das Molekulargewicht nur halb, die Zahl der Moleküle doppelt so groß annehmen mußte, als man sie aus anderen Gründen wählen sollte, wie z. B. beim Salmiak, wirklich doppelt so viel Moleküle im gleichen Volum Dampf enthalten. Sie nehmen eben an, der Körper sei in 2 Teile, hier in Ammoniak und Salzsäure, zerfallen. Arrhenius verfuhr ganz ähnlich, indem er voraussetzt, daß alle die Salze, Säuren und Basen, die in verdünnten wässrigen Lösungen die doppelte Gefrierpunktserniedrigung zeigen, auch wirklich die doppelte Anzahl von Molekülen enthalten, indem sie beim Auflösen in Wasser, in ihre sogenannten Ionen (NaCl z. B. in Na und Cl) zerfielen. Diese Auffassung ist von einer unglaublichen Kühnheit, sie enthält die Ansicht, daß in einer verdünnten Salzlösung, die beim Verdunsten auch wieder Salz liefert, das Salz nicht als solches, sondern nur die Spaltprodukte desselben, Na- und Cl-Ionen enthält, die zwar nicht Atome sind, sich aber nur dadurch von diesen unterscheiden, daß sie elektrisch geladen sind. Unser Urteil über das Gewaltsame dieser Hypothese wird nur wenig gemildert, wenn wir die Vorgeschichte dieser Ansicht ins Auge fassen.

Schon dreißig Jahre früher, 1857, hatte Clausius die Ansicht vertreten, daß in allen Elektrolyten, d. h. in

denjenigen Flüssigkeiten und Lösungen, welche den elektrischen Strom leiten und durch ihn zerlegt werden, sogenannte Ionen (d. h. Spaltstücke des Elektrolyten) vorhanden seien, denn nur von diesen nahm er an, daß sie die Elektrizität zu leiten imstande sind. Ähnliche Ansichten, nur noch weitergehende, hat auch Helmholtz 1880 ausgesprochen und ebenso Raoult 1884, der direkt aus den Gefrierpunktserniedrigungen die Zahl und Wertigkeit der Ionen oder umgekehrt berechnen wollte.

Doch wie schon erwähnt, ist Arrhenius derjenige gewesen, der diese Hypothese nicht nur aufgestellt, sondern auch schließlich zur allgemeinen Anerkennung gebracht hat. Anfangs freilich ließen sich nur die Gegner hören, die immer wieder die Unwahrscheinlichkeit und Unannehmbarkeit dieser Hypothese betonten: War doch Chlor ein grünes Gas von penetrantem Geruch und Natrium ein silberweißes Metall, das Wasser sofort in seine Elemente zerlegt, und diese sollten in der farblosen, keinen Geruch besitzenden Kochsalzlösung enthalten sein? Das schien unglaublich. Mit der Zeit aber wurden alle diese Gegner bekehrt und mit Recht, denn diese Arrhenius'sche Hypothese kann sich rühmen, weit auseinanderliegende Tatsachen miteinander verknüpft und dem Verständnis zugeführt zu haben, was sonst unmöglich ist.

Zunächst und naturgemäß — denn deshalb wurde sie aufgestellt, erklärt die Hypothese diese abnormen Gefrierpunktserniedrigungen und zwar vollständig. Denn nicht nur, wenn dieselben genau das Doppelte und Dreifache sind, sondern auch, wenn dazwischenliegende Werte erhalten werden, ist dies der Fall. Dann wird eben anzunehmen sein, daß die Zerlegung in die Ionen, die sogenannte elektrolytische Dissoziation, keine vollständige ist. Und zwar zeigte sich solches bei Lösungen, die noch nicht verdünnt genug sind. Je weiter man verdünnt, umsomehr nähert sich die Zahl dem Grenzwert, so daß man sagen kann, er

wird bei unendlich verdünnten Lösungen erreicht. Durch diese Auffassung wird, wie dies Arrhenius zeigte, das Leitvermögen, das doch auch durch die vorhandenen Ionen bedingt wird, genau wie die Gefrierpunktserniedrigungen verändert, um erst bei der unendlich verdünnten Lösung den konstanten Grenzwert zu erreichen, so dass man denselben Zustand der Dissoziation findet, ob man ihn aus der Gefrierpunktserniedrigung, oder aus dem Wert des Leitvermögens berechnet.

Aber auch andere sehr merkwürdige Tatsachen finden jetzt eine Erklärung, während sie sonst ganz unverständlich sind. Ich will von den Wärmewirkungen oder Wärmetönungen, d. h. von der freiwerdenden Wärme sprechen, die bei gewissen chemischen Reaktionen auftreten. Diese waren sehr eingehend und genau von Berthelot und von J. Thomsen untersucht worden, weil man glaubte, in ihnen einen Maßstab für die Größe der chemischen Wirkung oder Affinität zu finden. In einem wesentlichen Gegensatz dazu stehen aber die Resultate, die man bei der Salzbildung, d. h. bei der Neutralisation gewisser Säuren durch Basen, resp. Basen durch Säuren findet. Statt, wie man erwartet hatte, bei jeder dieser Reaktionen einen individuellen Wert zu finden, fand man, wenn man jedesmal dieselbe Menge einer Säure oder äquivalente Mengen bei verschiedenen Säuren gewählt hatte, immer dieselbe Wärmemenge oder das Doppelte, Dreifache usw. Dies war so überraschend und so entgegengesetzt allen Erwartungen, daß hervorragende und ruhige Männer, wie L. Meyer, so weit gingen, direkt auszusprechen, daß diese Wärmewirkungen für die betreffenden Reaktionen gar keine Bedeutung hätten, mit ihr nicht in näherem Zusammenhang stünden. Das heißt allerdings das Kind mit dem Bad ausschütten. Das schien auch den meisten Chemikern zu weit gegangen, obgleich sie keine andere Erklärung geben konnten.

Solches aber wurde jetzt möglich, wenn man sich auf den Boden der elektrolytischen Dissoziationslehre stellte. Denn dann hatte man beim Zusammenbringen von verdünnten Lösungen von Natron und Salzsäure in Lösung die Ionen Na, OH, Cl und H und als Produkte H_2O, Na und Cl. Es war also nur aus H und OH 1 Molekül Wasser H_2O gebildet worden und dem entsprach die gefundene Wärmetönung. Bei anderen Neutralisationen war entweder wieder dasselbe geschehen oder es waren 2 Moleküle Wasser entstanden, wie bei den 2 basischen Säuren, so daß man wieder dieselbe resp. die doppelte Wärmemenge fand.

Ich könnte noch eine Reihe anderer Tatsachen anführen, die erst durch die Annahme der elektrolytischen Dissoziation ihre Aufklärung gefunden haben, doch glaube ich, daß das bereits gegebene Tatsachenmaterial genügt, um zu begreifen, daß die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation ziemlich allgemein anerkannt wird.

Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig

Soeben erschien:

Die Forderung des Tages

von

Wilhelm Ostwald.

Zweite Auflage.

Brosch. **M. 9.30.** Geb. **M. 10.20**

Inhaltsverzeichnis:

Die Forderung des Tages.
Zur modernen Energetik.
Energetik und Kulturgeschichte.
Die Grenzen der Welt.
Moderne Mystik.
Zur Theorie der Wissenschaft.
Das System der Wissenschaften.
Theorie und Praxis.
Die Technik des Erfindens.
Elemente und Verbindungen.
Die stöchiometrischen Grundgesetze und die Atomtheorie.
Die Schicksale des Atoms.
Perspektiven der modernen Naturwissenschaft.
Theorie des Glücks.
Persönlichkeit und Unsterblichkeit.
Zum Fall Wangel.
Das Problem des Glücks.
Zwei Seelen wohnen, ach, in meiner Brust.
Zur Biologie des Forschers.
Ein österreichischer J. B. Richter.
Svante Aug. Arrhenius.
Kunst und Wissenschaft.
Entwickelung und Renaissance.
Die energetischen Elemente des Rechtsbegriffes.
Weihnachtsgedanken.
Der fliegende Mensch.
Werdende Wissenschaften.
Kultur und Duell.
Die Weltsprache.
Die internationale Hilfssprache und das Esperanto.
Der Kulturwert der Hilfssprache.
Ein Friedenswerk.
Naturwissenschaftliche Forderungen zur Mittelschulreform.
Deutsche und amerikanische Universitäten.
Universitätsfragen.
Das fünfundzwanzigjährige Jubiläum der Universität Liverpool.
Moderner Universitätsunterricht.
Chemische Lehrbücher.
Alte Zeitschriften.
Berzelius' Jahresbericht und die Organisation der Chemiker.
Nach Stockholm.

Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig

Der Werdegang einer Wissenschaft

Sieben gemeinverständliche
Vorträge aus der Geschichte der Chemie

von

Wilhelm Ostwald

Brosch. M. **6.60** Geb. M. **7.50**

Inhalt:
1. Die Elemente. — 2. Verbindungsgewichte und Atome. — 3. Die Gasgesetze und die Molekularhypothese. — 4. Isomerie und Konstitution. — 5. Elektrochemie. — 6. Affinität. — 7. Chemische Dynamik.

Volksernährungsfragen

von

Professor Dr. **Max Rubner.**

Brosch. M. **5.—** Geb. M. **6.—**

. . . . Der rühmlichst bekannte Hygieniker bietet hier ein organisch gestaltetes Material, dem eine Fülle von segenbringenden Anregungen entströmt. Das Buch sollte in keiner Bibliothek fehlen. **Zeitschrift für Gewerbehygiene.**

Von ministerieller Seite ist das Buch den unterstellten Behörden warm empfohlen worden.

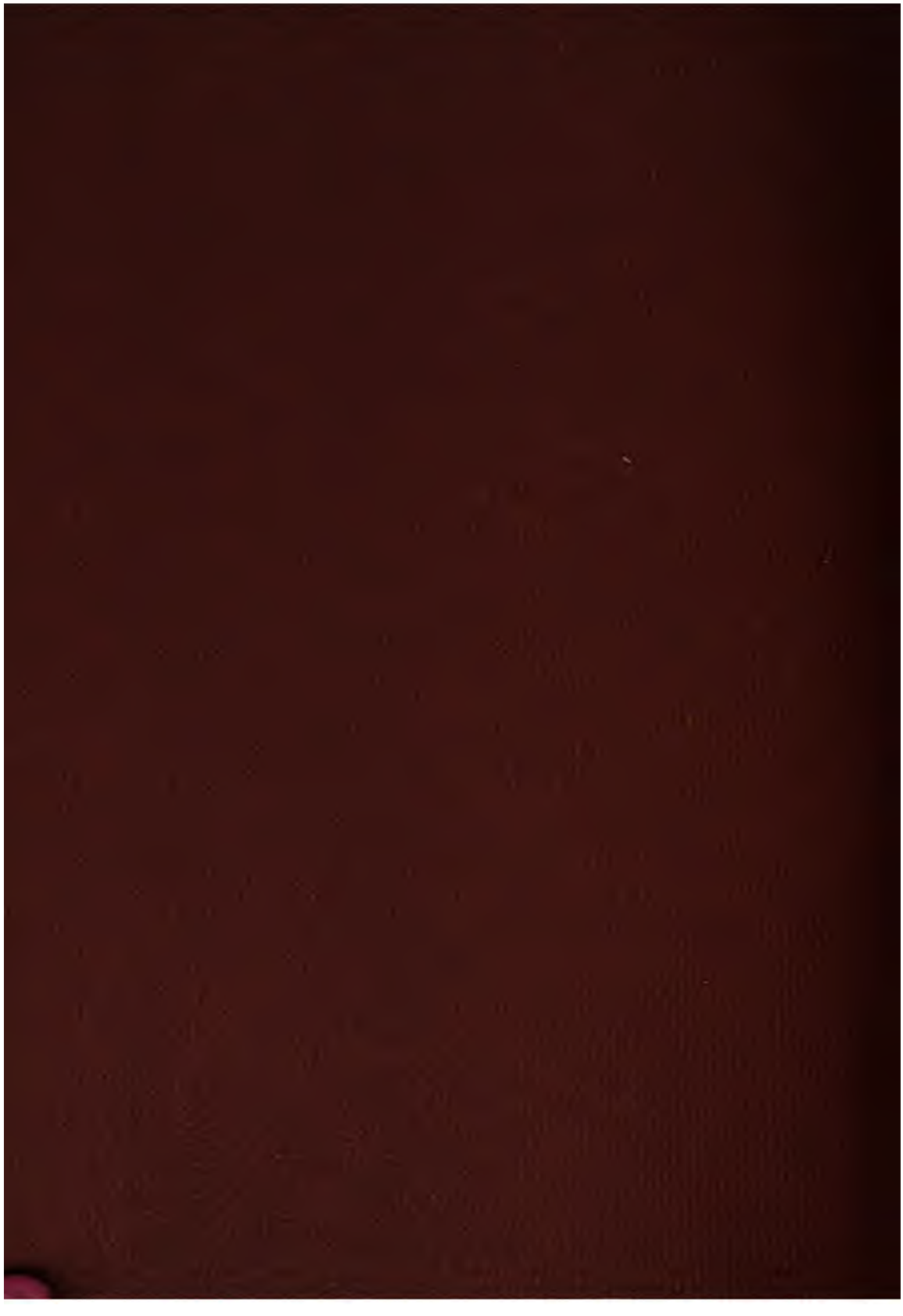
Kraft und Stoff im Haushalte der Natur

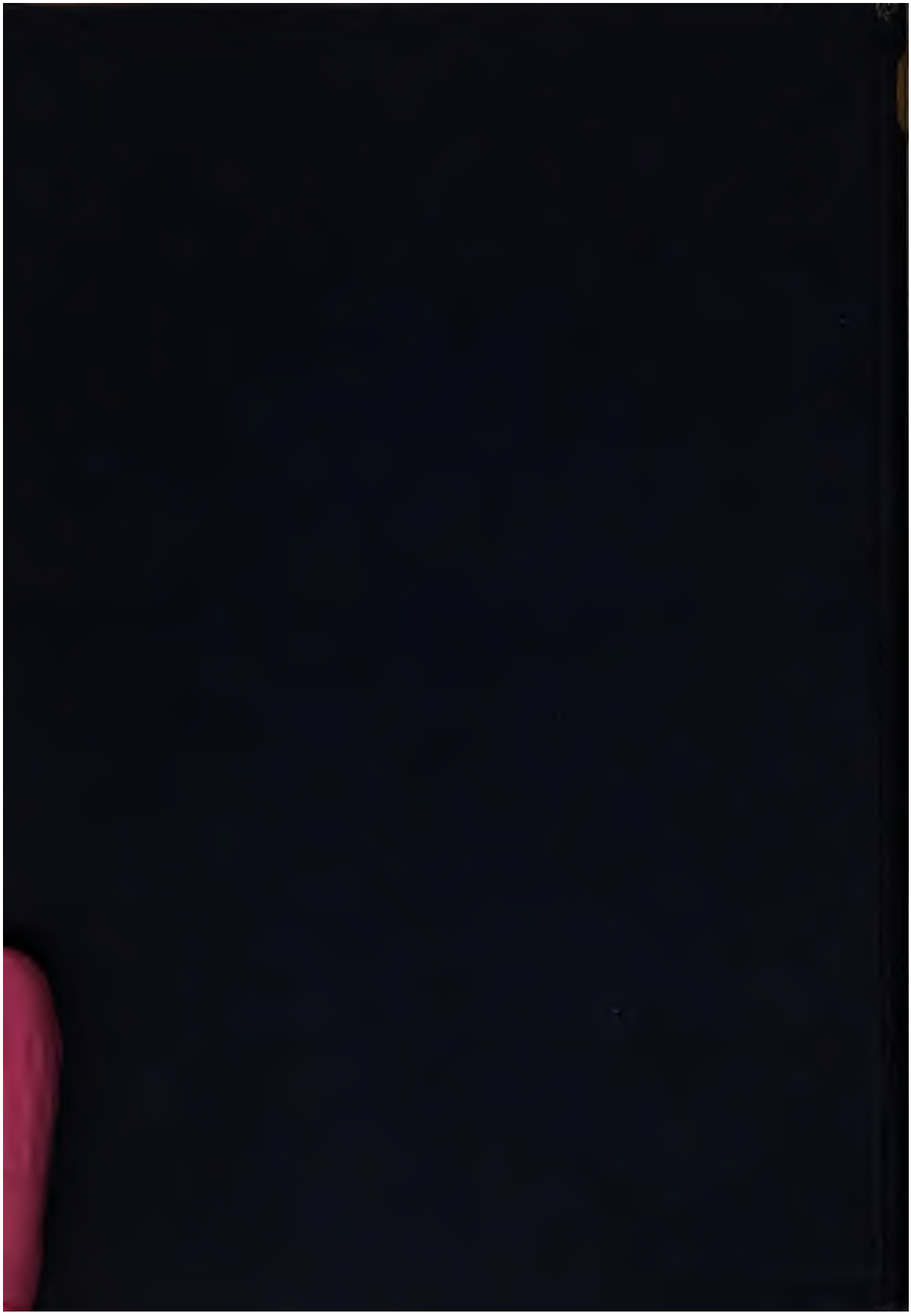
von

Professor Dr. **Max Rubner.**

Brosch. M. **6.50** Geb. M. **7.50**

. . . . In geistvoller Weise legt der Verfasser die Grundlagen der modernen, wesentlich von ihm selbst geschaffenen Lehre von den Stoffwechselvorgängen im Organismus dar. **Korrespondenzblatt für Schweizer Ärzte.**



THE BORROWER WILL BE CHARGED AN OVERDUE FEE IF THIS BOOK IS NOT RETURNED TO THE LIBRARY ON OR BEFORE THE LAST DATE STAMPED BELOW. NON-RECEIPT OF OVERDUE NOTICES DOES NOT EXEMPT THE BORROWER FROM OVERDUE FEES.

Harvard College Widener Library
Cambridge, MA 02138 (617) 495-2413